

Санкт-Петербургский государственный университет

***КАЛАШНИКОВА Софья Александровна***

**Выпускная квалификационная работа**

***Кристаллохимия карбонатов уранила с неорганическими катионами***

Уровень образования: бакалавриат

Направление 26.00.05 «Минералогия, кристаллография»

Основная образовательная программа 05.03.01 «Геология»

Научный руководитель:

Доцент кафедры кристаллографии СПбГУ,

к. г.-м. н. Гуржий В.В.

Рецензент:

Заведующий лабораторией матричных материалов,

АО «Радиовый Институт им. В.Г. Хлопина»,

д.г.-м.н. Бураков Б.Е.

Санкт-Петербург

2020

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>3</b>
<b>1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УРАНЕ .....</b>	<b>4</b>
<b>2. КАРБОНАТЫ УРАНИЛА.....</b>	<b>6</b>
2.1. Топологический анализ структурных комплексов карбонатов уранила .....	6
2.1.1. Островные карбонаты уранила .....	7
2.1.2. Слоистые карбонаты уранила .....	9
2.1.3. Уранил-карбонатные нанокластеры .....	14
2.2. Уранил-карбонатные минералы .....	24
2.3. Синтетические соединения.....	32
<b>3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>36</b>
3.1. Методика проведения экспериментов.....	36
3.2. Изучение фазообразования в системе $\text{UO}_3$ - $\text{CaCO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ .....	37
3.3. Синтез и кристаллическая структура нового карбоната уранила, $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3](\text{OH})$ .....	41
3.4. Синтез, структура и морфотропные преобразования в группе соединений $M[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{H}_2\text{O})_n$ ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; n = 0-1.0$ ) .....	43
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>48</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>50</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Важность урановых соединений является следствием развития ядерной промышленности, включающей в себя не только производство энергии, но и производство ядерного оружия. Существенными являются не только способы использования урана, но и способы захоронения отходов ядерного производства. Его продукты могут быть опасны для здоровья людей и для экологии в целом.

До сих пор не было создано безопасных и сравнительно долговечных систем захоронения радиоактивных отходов (~96%  $\text{UO}_2$ ), и существенный вклад в поиск решения этой проблемы может внести изучение химических и кристаллохимических свойств соединений урана.

Объектом данного исследования стали минералы и синтетические неорганические соединения, в состав которых входят атомы  $\text{U}^{6+}$  и карбонат-ионы  $(\text{CO}_3)^{2-}$ .

Цель заключалась в изучении кристаллохимических характеристик минералов и синтетических соединений данной группы, а также в постановке синтезов для выявления подходящих условий для роста крупных (не менее 0.1 мм) монокристаллов для проведения дальнейших рентгенографических и спектроскопических исследований.

*Задачи:*

1. Используя базы данных, найти информацию о кристаллических структурах известных карбонатов уранила;
2. Изучить топологию структурных комплексов, используя программы для визуализации кристаллических структур;
3. Классифицировать кристаллические структуры природных и синтетических соединений на основании размерности уран-содержащего структурообразующего комплекса и составить сводную таблицу кристаллографических данных;
4. Поставить синтетические эксперименты по получению соединений в системе, содержащей уранил- и карбонат-ионы.

## 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УРАНЕ

Уран - химический элемент с номером 92 в периодической таблице, принадлежащий к семейству актиноидов. Впервые был обнаружен в составе окиси урана немецким химиком М. Г. Клапротом в XVIII веке и ошибочно принят за металл. Лишь 50 лет спустя французский химик Э. М. Пелиго, выделив из него тяжелый металл серо-стального цвета, доказал, что Клапрот обнаружил оксид  $\text{UO}_2$ , а следом за этим Д. И. Менделеев, опираясь на свою периодическую таблицу, определил его атомную массу, как равную 238 г/моль.

Именно при исследовании урана А. А. Беккерелем в XIX веке был открыт радиоактивный распад, а Э. Резерфорд обнаружил альфа- и бета-лучи, исследуя урановые препараты.

Природный уран состоит из трех изотопов:  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ , и  $^{234}\text{U}$ , причем радиоактивность обеспечивают только 238-й и 235-й. Стабильных изотопов не имеет.

Основная масса урана находится в кислых породах с высоким содержанием кремнезема. Значительная его масса сконцентрирована в осадочных породах, особенно богатых органикой. В роли примеси уран присутствует в минералах, содержащих редкоземельные элементы (алланит  $(\text{Ca,LREE,Th})_2(\text{Al,Fe}^{+3})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OON}$ , монацит  $(\text{La,Ce})\text{PO}_4$ , циркон  $\text{ZrSiO}_4$  и др.). Основными минералами-спутниками минералов урана являются молибденит ( $\text{MoS}_2$ ), галенит ( $\text{PbS}$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ), кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ).

Уран характеризуется высокой химической активностью, и на воздухе он достаточно быстро окисляется. Возможные степени окисления имеют значения в диапазоне от +3 до +6, из которых +3 и +5 практически неустойчивы в природных условиях. В приповерхностных условиях U(IV) окисляется до степени +6. Атомы U(VI) образуют линейные уранил-ионы  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Ион уранила может координироваться четырьмя, пятью или шестью лигандами (Рисунок 1), причем два атома кислорода, принадлежащие непосредственно уранил-иону будут располагаться на одной оси с атомом урана, тогда как остальные лиганды (в количестве 4, 5 или 6) - в экваториальной плоскости, нормальной по отношению к уранил-иону. Таким образом, при рассмотрении структуры в полиэдрическом приближении, координационным полиэдром атомов  $\text{U}^{6+}$  будут являться тетрагональные, пентагональные или гексагональные дипирамиды.

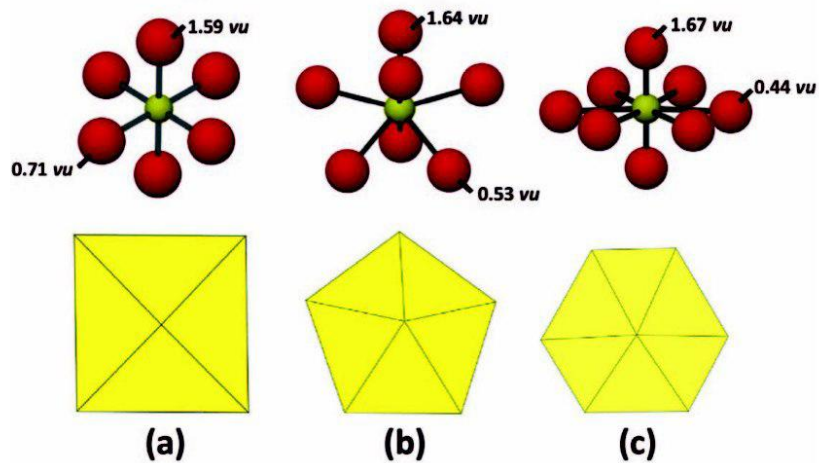


Рисунок 1. Координация атомов  $U^{6+}$  в атомарном и полиэдрическом представлении: (a) тетрагональная дипирамида ( $KЧ = 6$ ), (b) пентагональная дипирамида ( $KЧ = 7$ ), (c) гексагональная дипирамида ( $KЧ = 8$ ) [42].

## 2. КАРБОНАТЫ УРАНИЛА

Карбонаты уранила - типичные минералы, получающиеся путем осаждения из богатых карбонат-ионами вод, протекающих вблизи урановых месторождений. Часто они образуют связи с редкоземельными элементами, которые в небольшом количестве входят в состав уранинита -  $\text{UO}_{2+x}$ . В таком случае, карбонаты уранила являются продуктами изменения уранинита и последующего образования новых (вторичных) урансодержащих минералов. Кроме того, они образуются на стенках геологических хранилищ радиоактивных отходов [39], а также были обнаружены в составе вторичных урановых фаз на поверхности Чернобыльских «лав» [6, 71].

### 2.1. Топологический анализ структурных комплексов карбонатов уранила

Классификация карбонатов уранила построена на основе топологического анализа уранил-содержащих структурных комплексов. Для удобства систематики катионы с низкой валентностью (такие как K, Ca и H), а также связи, которые они образуют, исключаются из рассмотрения. Эта процедура проводится с целью упрощения сложности структур и возможности их сравнения между собой. Полиэдрические слои могут содержать только уранильные полиэдры или быть образованными объединением уранильных полиэдров с другими полиэдрами высоковалентных катионов. Анионная топология строится следующим образом:

- 1) Все анионы, которые не образуют связей, по крайней мере, с двумя катионами в слое и не являются экваториальными анионами для дипирамиды или пирамиды в слое, исключаются из рассмотрения.
- 2) Катионы и все связи, которые они образуют, исключаются из рассмотрения; таким образом, остается несвязанный набор анионов.
- 3) Анионы, которые могут рассматриваться как составляющие одного координационного полиэдра, соединяются отрезками.
- 4) Анионы исключаются из рассмотрения; таким образом, образуется некоторая серия линий, которая и называется анионной топологией.

В первую очередь, выделяются островные и слоистые структурные типы соединений, а также структуры, состоящие из уранил-карбонатных нанокластеров. Дальнейшее распределение осуществляется в зависимости от соотношения и способа полимеризации координационных полиэдров уранила и карбонатных групп. Координационные полиэдры в двумерном пространстве имеют вид треугольников,

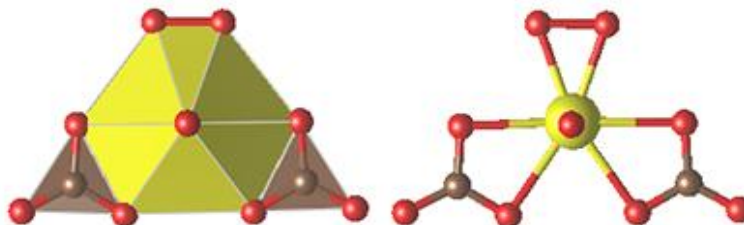
четырёхугольников, пятиугольников и шестиугольников, поэтому в данном разделе под такими геометрическими фигурами будут подразумеваться координационные полиэдры соответствующих атомов.

Используемая в работе номенклатура взята из обзорной статьи (Lussier A., Lopez R., Burns P. A revised and expanded structure hierarchy of natural and synthetic hexavalent uranium compounds. // The Canadian Mineralogist. 2016. 54. P.177-283.2016).

#### 2.1.1. Островные карбонаты уранила

##### *а) Топология $UL_2$*

Данная топология была отмечена у двух синтетических соединений. У минералов на настоящий момент топология  $UL_2$  не встречена. В центре рассматриваемого комплекса располагается гексагональная дипирамида уранила, два экваториальных ребра которой являются общими с карбонатными группами. Оксоанионы  $(CO_3)^{2-}$  располагаются в вершинах треугольного комплекса и лежат в экваториальной плоскости уранил-иона. Две оставшиеся экваториальные вершины дипирамиды приходятся на пероксид-ион.

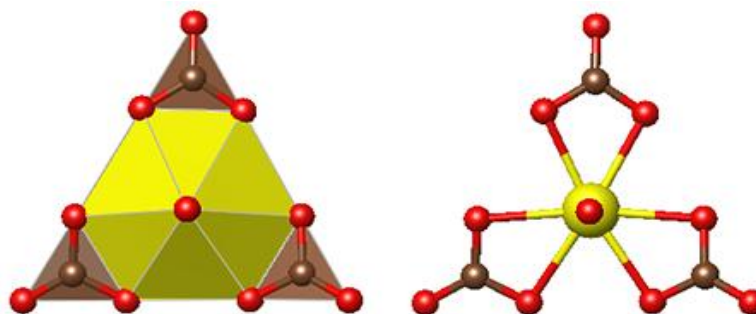


**Рисунок 2.  $UL_2$  топология в полиэдрическом представлении (слева) и в атомарном представлении (справа).**

##### *б) Топология $UL_3$*

Данная топология является наиболее распространенной не только среди островных структур, но и среди всех известных структур карбонатов уранила. Топология  $UL_3$  описывается формулой  $[(UO_2)(CO_3)_3]^{4-}$ . Она была отмечена в 33 соединениях, из которых 15 являются минералами, а другие 18 были получены только в лабораторных условиях [42]. Топология представляет собой треугольный комплекс. В его центре располагается гексагональная дипирамида уранила, три экваториальных ребра которой являются общими с карбонатными группами.  $(CO_3)^{2-}$  группы располагаются в вершинах треугольного комплекса и лежат в экваториальной

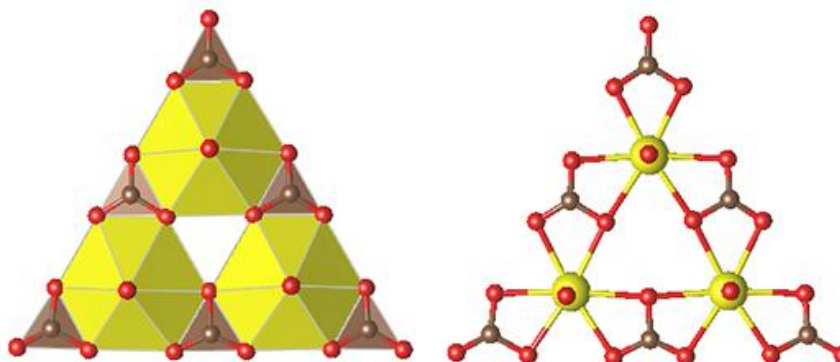
плоскости уранил-иона. Данный уранил-трикарбонатный комплекс является безводным, но молекулы воды могут входить в структуры соединений и располагаться в промежутках между комплексами.



**Рисунок 3.  $UL_3$ -топология в полиэдрическом (слева) и атомарном (справа) представлении.**

*в) Топология  $U_3L_6$*

Структура состоит из островных комплексов трех гексагональных дипирамид уранила, связанных через общие вершины. В каждой группировке имеется шесть карбонатных комплексов, три из которых соединяются ребрами с двумя дипирамидами, а другие три – с одной. Топологию островного комплекса можно также представить как утроение комплекса топологии  $UL_3$ , при котором сохраняется треугольный мотив и слоевая симметрия  $p\bar{6}m2$ .



**Рисунок 4. Топология  $U_3L_6$  в полиэдрическом (слева) и атомарном (справа) представлении.**

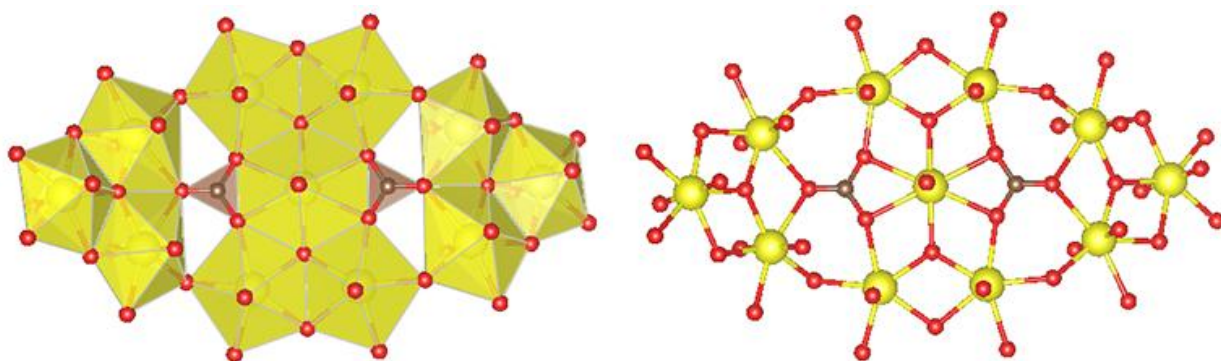
*г) Топология  $U_{11}L_2$*

Структура состоит из 10 островных комплексов пентагональных дипирамид уранила и одной гексагональной дипирамиды уранила. Всего шесть симметрично



неэквивалентных единиц. Вся конструкцию можно разделить на три фрагмента: один центральный и два боковых. Боковые фрагменты являются тримерами, сложенными из трех, связанных через ребра, пентагональных дипирамид. Они эквивалентны.

Центральный фрагмент сложен четырьмя пентагональными дипирамидами и одной, расположенной в центре, гексагональной дипирамидой, связанными через общие ребра. Два оставшихся экваториальных ребра гексагональной дипирамиды являются общими с карбонатными группами. Объединение центрального и боковых фрагментов осуществляется через несвязанные вершины пентагональных дипирамид и карбонатных групп.



**Рисунок 5: Топология U11L2 в полиэдрическом (слева) и атомарном (справа) представлении.**

#### 2.1.2. Слоистые карбонаты уранила

*а) Слоистые структуры со слоями TrSqPt-топологии, описываемой треугольниками, четырехугольниками и пятиугольниками. (TrSqPt-слои)*

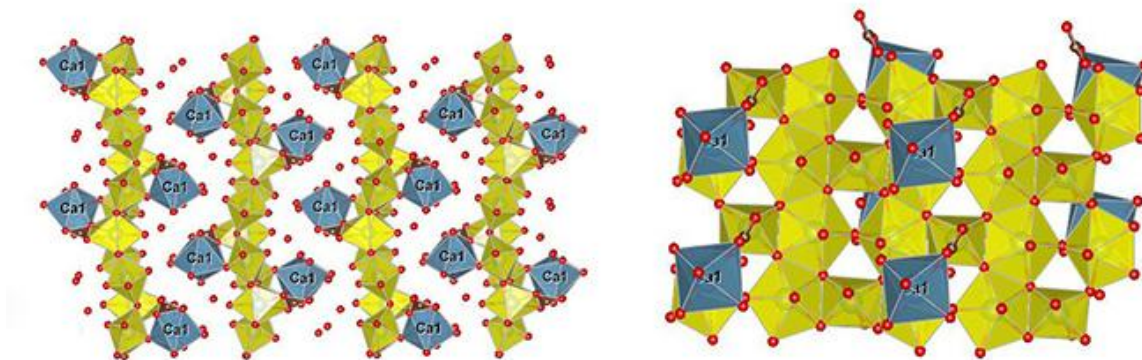
Это самая распространенная топология для слоистого типа структур [42]. Два из рассмотренных карбонатов уранила обладают такой структурой.

##### $\beta$ - $U_3O_8$ структурный подтип.

Данная анионная конфигурация включает в себя бесконечные цепочки пятиугольников, соединяющихся друг с другом ребрами. Между собой цепочки связаны через узлы, а пространство между ними заполнено треугольниками и четырехугольниками. Четырехугольники и пятиугольники заняты атомом урана, треугольники остаются незаполненными.

Структура виартита (в том числе и дегидратированного) сохраняет данную конфигурацию. Пятиугольники в топологии заняты пентагональными

дипирамидами ( $U^{6+}O_7$ ), а четырехугольники - полиэдрами ( $U^{5+}O_6$ ). Карбонатные группы соединяются с полиэдрами ( $U^{5+}O_7$ ) через общие ребра.



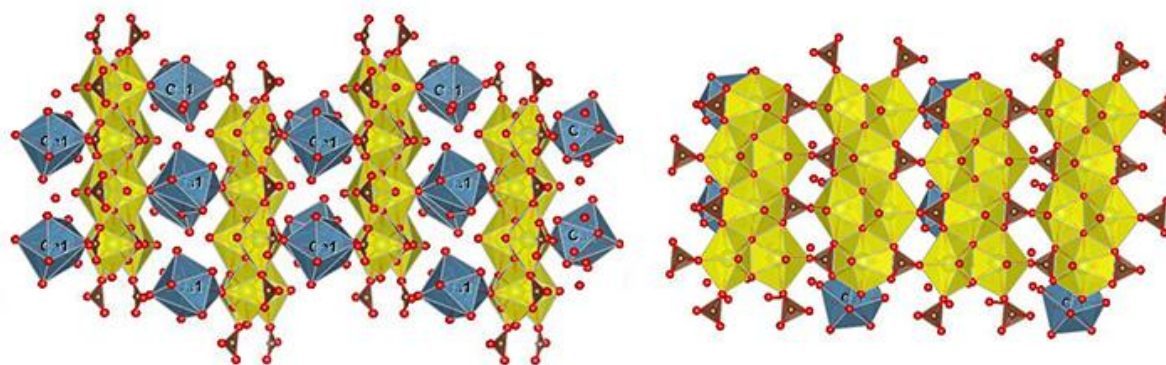
**Рисунок 6. Группировки типа  $\beta$ - $U_3O_8$ , организованные в слои в структуре виарита. Проекция вдоль направления [100] (слева) и вдоль [001] (справа).**

*б) Слоистые структуры со слоями  $TrSqPtHx$ -топологии, описываемой треугольниками, четырехугольниками, пятиугольниками и шестиугольниками ( $TrSqPtHx$ -слои).*

Всего существует 2 минерала, основанных на структуре со слоями данной топологии. Слоистые структуры этой группы различаются только типом связи в цепочках, которыми сложены слои.

#### Фосфуранилитовая топология.

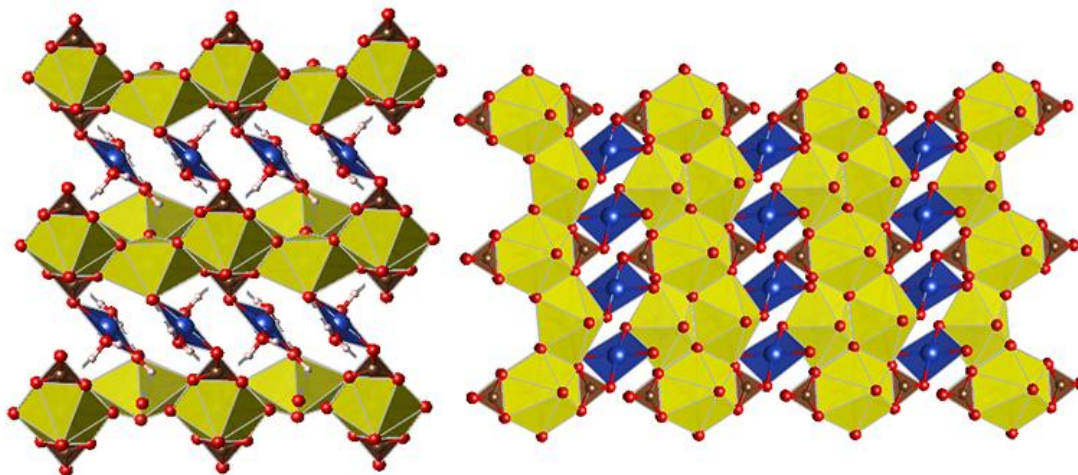
В этой структуре шестиугольники и пятиугольники заняты полиэдрами уранила, а треугольники – карбонатными группами. Четырехугольники остаются вакантными. Пятиугольники соединяются ребрами в димеры, которые, в свою очередь, так же, по ребрам, соединяются друг с другом посредством шестиугольников.



**Рисунок 7. TrSqPtHx – слои в структуре фонтанита. Проекция вдоль [001] (слева) и вдоль [010] (справа).**

Топология рубальтита.

Структура состоит из тех же бесконечных цепочек димеров пятиугольников, причем димеры связаны между собой шестиугольниками. В рубальтите они разделены цепочками из четырехугольников и треугольников, связанных через вершины. Пятиугольники и шестиугольники соответствуют полиэдрам уранила, а треугольники – карбонатной группе. Четырехугольники соответствуют Si-центрированным октаэдрам. Бесконечные цепочки октаэдров связаны через вершины с пентагональными дипирамидами и карбонатными группами.

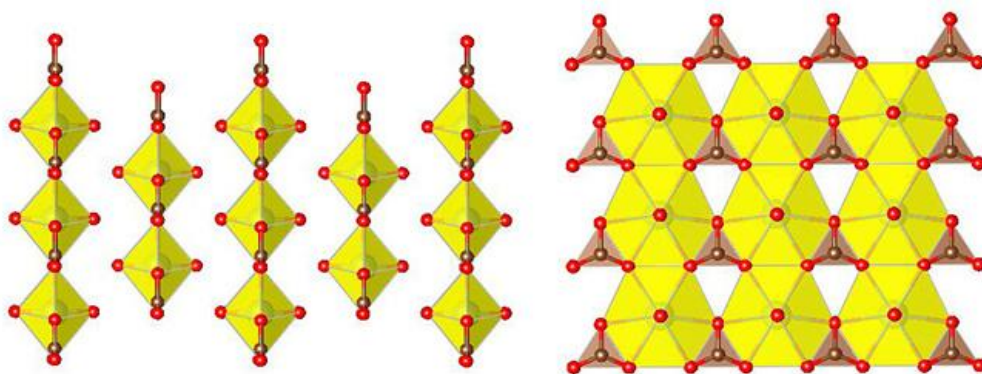


**Рисунок 8. TrSqPtHx – слои в структуре рубальтита. Проекция вдоль [001] (слева). Слой в структуре рубальтита (справа).**

*в) Слоистые структуры с анионными комплексами треугольной и шестиугольной конфигурации (TrHx-слои)*

Топология резерфордина  $[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)]$ .

Данная топология состоит из параллельных цепочек шестиугольников, объединенных через общие ребра. Цепочки соединяются в слоистые комплексы через общие вершины и разделяются димерами из треугольников. Все шестиугольники соответствуют гексагональным дипирамидам уранила. Половина треугольников соответствует карбонатным группам, другая половина остается незаполненной. Слои электронейтральны, между слоями отсутствуют какие-либо элементы, связи между ними осуществляются посредством Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.



**Рисунок 9. ТгНх – слои в структуре резерфордина. Проекция вдоль [100] (слева) и вдоль [010] (справа).**

Топология виденманнита  $(\text{Pb}_{1,85}[(\text{OH})_{1,7}(\text{H}_2\text{O})_{0,15}][(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2])$ .

Данный тип структуры схож со структурой резерфордина. Различие проявляется в том, что все шестиугольники соединяются друг с другом через вершины, то есть, отсутствуют реберно-связанные цепочки. Шестиугольники соединяются с треугольниками через ребра (на каждый шестиугольник шесть треугольников). Все шестиугольники соответствуют гексагональным дипирамидам уранила, а половина треугольников - карбонатным группам. Заряд уранил-содержащего слоя равен -2. Отрицательный заряд компенсируется ионами  $\text{Pb}^{2+}$ , расположенных между уранил-карбонатными слоями и осуществляющих связь между ними, наряду с группами  $(\text{OH})^-$  и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .



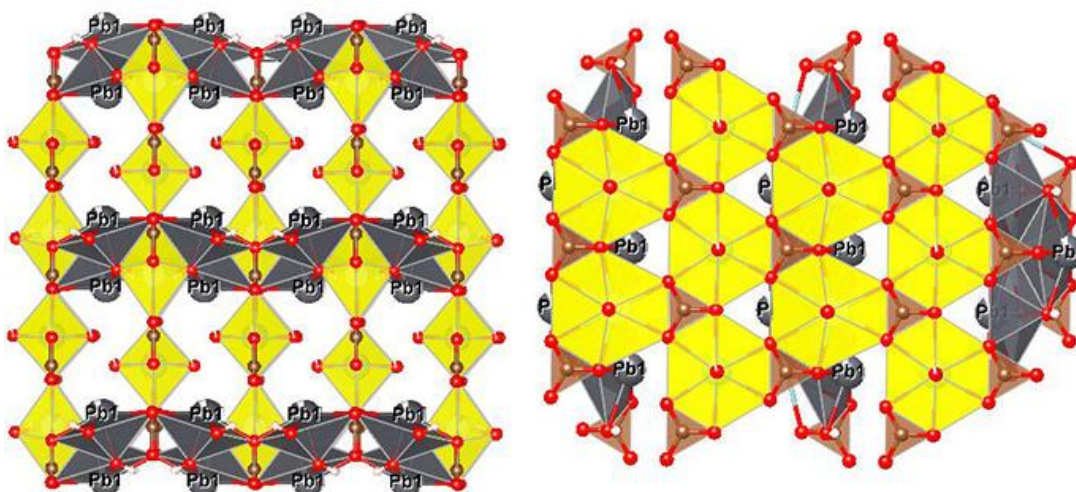


Рисунок 10. TrNx - слои в структуре виденманнита. Проекция вдоль [001] (слева) и вдоль [010] (справа).

г) Структуры с анионными комплексами смешанной топологии

#### Топология бижвуетита.

Слой состоит из бесконечных цепочек пятиугольников и шестиугольников, соединенных друг с другом через ребра. Каждый шестиугольник связан через ребра с двумя треугольниками. Эти бесконечные цепочки связаны между собой через пятиугольники. Слагающие цепочки пятиугольники и шестиугольники соответствуют уранильным дипирамидам, треугольники соответствуют карбонатным группам, а пятиугольники между цепочками – полиэдрам редкоземельных элементов (преимущественно  $Y^{3+}$  или  $Nd^{3+}$ ). Слой содержит большое количество молекул  $H_2O$ , по две (ОН)-группы, связанных с пентагональной дипирамидой уранила, а также молекулы  $H_2O$  между самими слоями.

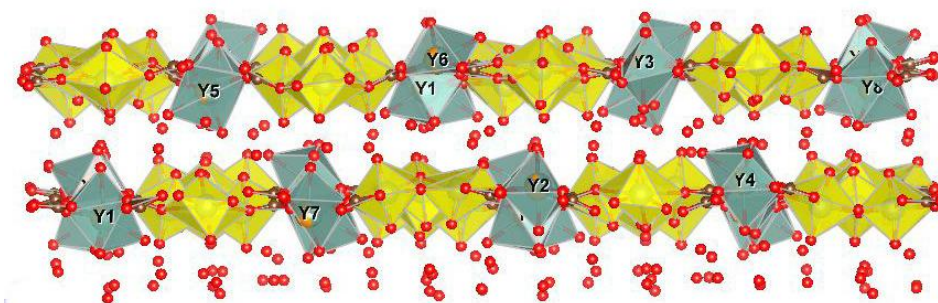
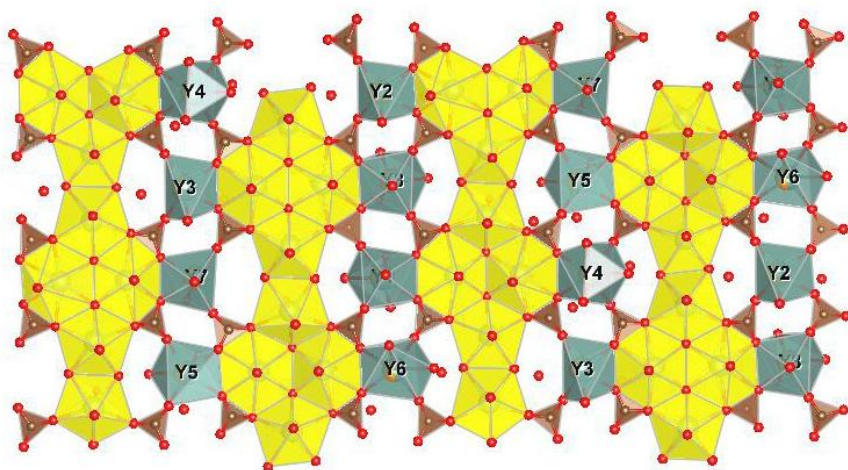


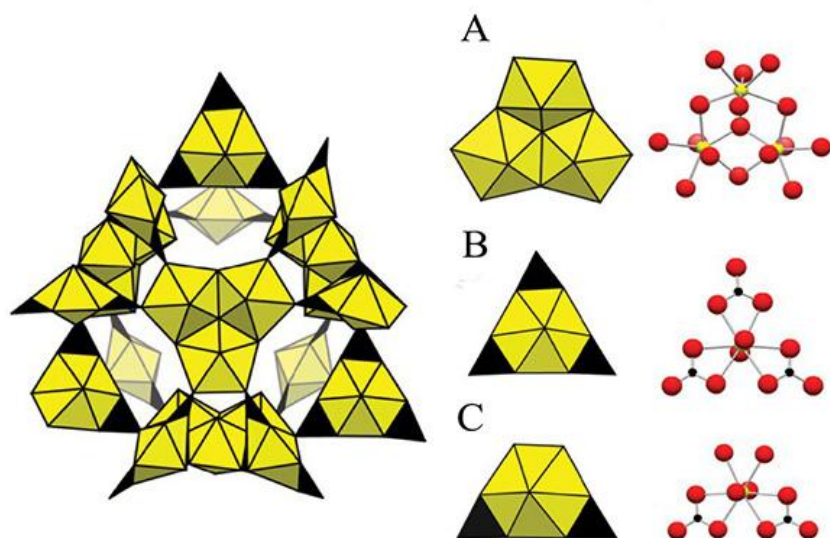
Рисунок 11. Слои смешанной топологии в структуре бижвуетита-(Y), проекция вдоль [100].



**Рисунок 12. Слой смешанной топологии в структуре бижвоетита-(Y), проекция вдоль [010].**

### 2.1.3. Уранил-карбонатные нанокластеры

Юингит ( $\text{Mg}_8\text{Ca}_8(\text{UO}_2)_{24}(\text{CO}_3)_{30}\text{O}_4(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{138}$ ), минерал, чья структура строится из уранил-карбонатных нанокластеров, был обнаружен в заброшенном руднике Плавно (Чехия). Кристаллы желтого, желто-зеленоватого цвета, прозрачные. Минерал кристаллизуется в тетрагональной сингонии, в пространственной группе  $I4_1/acd$ . Структура описывается изолированными уранил-карбонатными каркасами из 24 ( $\text{UO}_2$ )-полиэдров. Внутри имеются молекулы воды и катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , которые занимают свои позиции в пространстве между каркасами. Один каркас включает в себя 4 кластера  $\text{U}_3\text{L}_0$ -топологии, 6 кластеров  $\text{UL}_3$ -топологии и 6 – топологии  $\text{UL}_2$ . На настоящий момент юингит имеет самую сложную структуру среди всех известных минералов [50].



**Рисунок 13.** Полиэдрическое представление уранил-карбонатного каркаса в юингите (слева). Атомарное и полиэдрическое представление трех основных типов кластеров (слева): А - кластер  $U_3L_0$ -топологии; В – кластер  $UL_3$ -топологии; С – кластер  $UL_2$ -топологии [50].

**Таблица 1: Кристаллографические параметры минералов и синтетических соединений карбонатов уранила**

Номер	Химическая формула	Название минерала	Пространственная группа	a, Å / α, °	b, Å / β, °	c, Å / γ, °	Ссылка
<b>Островные структуры</b>							
Топология UL <sub>2</sub>							
1	K <sub>4</sub> (UO <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O)		<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	6.9670 / 90	9.2158 / 91.511	18.052 / 90	21
2	K <sub>4</sub> (U(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2.5</sub> )		<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	6.9077/90	9.2332/ 91.310	21.809/90	21, 82
Топология UL <sub>3</sub>							
3	K <sub>4</sub> (UO <sub>2</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<b>Агриколаит</b>	<i>C2/c</i>	10.2380 / 90	9.1930 / 95.108	12.2110 / 90	70
4	MgCa <sub>4</sub> F <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>17.29</sub>	<b>Альбертшрауфит</b>	<i>P1̄</i>	13.569 / 115.82	13.419 / 107.61	11.622 / 92.84	54
5	Na <sub>2</sub> Ca(UO <sub>2</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5.3</sub>	<b>Андерсонит</b>	<i>R3̄m</i>	13.016 / 86.895	13.016 / 86.895	13.016 / 86.895	5, 9, 37, 42, 61, 76, 22
6	Mg <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>18</sub>	<b>Бейлиит</b>	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	26.560 / 90	15.256 / 92.90	6.505 / 90	5, 42, 43
7	K <sub>3</sub> Na(UO <sub>2</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)	<b>Гримзелит</b>	<i>P6̄2c</i>	9.3000 / 90	9.3000 / 90	8.2940 / 120	37, 40, 42, 59



8	$\text{Na}_8[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<b>Ежекит</b>	$P\bar{6}2m$	9.0664/9 0	9.0664/9 0	6.9110/1 20	62
9	$\text{Na}_6\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<b>Леосцилардит</b>	$C2/m$	11.609/9 0	6.784/ 91.378	15.106/9 0	51
10	$\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{11}$	<b>Либигит</b>	$Bba2$	16.6990 / 90	17.5570 / 90	13.697 / 90	5, 42, 76 <b>Ошибка!</b> <b>Источник</b> <b>ссылки не</b> <b>найден.</b>
11	$\text{K}_2\text{Ca}_3[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$	<b>Линекит</b>	$Pnnm$	17.015 / 90	18.048 / 90	18.394 / 90	35, 65
12	$\text{MgCa}_5\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_4(\text{CO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{33}$	<b>Паддлуит</b>	$Pc$	22.052/9 0	17.118/ 90.474	19.354/9 0	52
13	$\text{CaMg}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{12}$	<b>Свартцит</b>	$P2_1/m$	11.080 / 90	14.634 / 99.43	6.439 / 90	2, 42
14	$\text{SrMg}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{12}$	<b>Свартцит-(Sr)</b>	$P2_1/m$	11.216 / 90	14.739 / 99.48	6.484 / 90	2, 42, 48
15	$\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$	<b>Чейкаит</b>	$Cc$	9.2919 / 90	16.0991 / 91.404	6.4436 / 90	41, 42, 60
16	$\text{Nd}_2\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3](\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{10.5}$	<b>Шабайт-(Nd)</b>	$P\bar{1}$	8.3835 / 90.058	9.2766 / 89.945	31.7519 / 90.313	64

17	$\text{NaCa}_3(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$ $(\text{SO}_4)\text{F}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	<b>Шрекингерит</b>	$P\bar{1}$	9.634 / 91.41	9.635 / 92.33	14.391 / 120.26	5, 27, 41
18	$(\text{NH}_4)_4(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$		$C2/c$	10.679 / 90	9.373 / 96.43	12.850 / 90	67
19	$\text{Ca}_5(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$		$P2_1/n$	6.5729 / 90	16.517 / 90.494	15.195 / 90	75
20	$\text{Ca}_6(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)_2\text{C}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{19}$		$P4/mbm$	16.744 / 90	16.744 / 90	8.136 / 90	75
21	$\text{Ca}_{12}(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)_4\text{C}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{47}$		$Fd\bar{3}$	27.489 / 90	27.489 / 90	27.489 / 90	75
22	$\text{Ti}_4((\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3)$		$C2/c$	10.684 / 90	9.309 / 94.95	12.726 / 90	47
23	$\text{Sr}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_8$		$P2_1/c$	11.379 / 90	11.446 / 93.40	25.653 / 90	46
24	$\text{Na}_{0.79}\text{Sr}_{1.40}\text{Mg}_{0.17}(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)(\text{H}_2\text{O})_{4.66}$		$Pa\bar{3}$	20.290 / 90	20.290 / 90	20.290 / 90	17

25	$\text{Cs}_4(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)(\text{H}_2\text{O})_6$		$P2_1/n$	18.723 / 90	9.647 / 96.84	11.297 / 90	49
26	$\text{K}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$		$C2/c$	10.240 / 90	9.198 / 95.12	12.222 / 90	24
27	$\text{K}_3\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$		$P\bar{6}2c$	9,29 / 90	9,29 / 90	8,26 / 120	44
28	$\text{Ca}_3\text{Na}_{1.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)_2(\text{H}_2\text{O})_8$		$Pnnm$	18.1500 / 90	16.866 / 90	18.4360 / 90	77
29	$\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$		$P\bar{3}c$	9.3417 / 90	9.3417 / 90	12.824 / 120	41
30	$\text{Cs}_4(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$		$C2/c$	11.5131 / 90	9.6037 / 93.767	12.9177 / 90	34
31	$\text{K}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$		$C2/c$	10.247 / 90	9.202 / 95.11	12.226 / 90	3
32	$\text{Rb}_6\text{Na}_2((\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3)_2(\text{H}_2\text{O})$		$P\bar{6}2c$	9.4316 / 90	9.4316 / 90	8.3595 / 120	36
33	$\text{K}_2\text{Ca}_3((\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$		$Pnnm$	17.015 / 90	18.048 / 90	18.394 / 90	35

34	$\text{Cs}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$		$P2_1/n$	11.1764/ 90	9.5703/ 96.451	18.5756/ 90	8
35	$\text{Na}_2\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_5$		$R\bar{3}m$	17.9020/ 90	17.9020/ 90	23.7340/ 120	9
Топология $\text{U}_3\text{L}_6$							
36	$[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_6[(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6](\text{H}_2\text{O})_{6.5}$		$P\bar{1}$	6.941 / 95.63	14.488 / 98.47	22.3740 / 101.88	1
Топология $\text{U}_{11}\text{L}_2$							
37	$(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})_6[(\text{UO}_2)_{11}\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_6(\text{CO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{23}$		$P\bar{1}$	11.3709 / 112.944	14.8831 / 93.626	19.0822 / 96.393	74
Структуры с уранил-карбонатными нанокластерами							
38	$\text{Mg}_8\text{Ca}_8(\text{UO}_2)_{24}(\text{CO}_3)_{30}\text{O}_4(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{138}$	Юингит	$I4_1/acd$	35.142	35.142	47.974	50
Слоистые структуры							
TrSqPt-слои							
Топология $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$							

39	$\text{CaU}(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)\text{O}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7$	<b>Виартит</b>	$P2_12_12_1$	11,2706 / 90	7.1055 / 90	20.807 / 90	7, 42
40	$\text{Ca}(\text{U}(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_{0.7}\text{O}_4(\text{OH})_{1.6})(\text{H}_2\text{O})_{1.63}$	<b>Виартит (дегидратированный)</b>	$Pm\bar{c}n$	11.2610 / 90	7.0870 / 90	16.8359 / 90	25
TrSqPtHx-слои							
41	$\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	<b>Рубальтит</b>	$P\bar{1}$	7.767 / 92.16	6.924 / 90.89	7.850 / 93.48	20, 42
42	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6$	<b>Фонтанит</b>	$P2_1/n$	6.968 / 90	17.276 / 90.064	15.377 / 90	42
TrHx-слои							
43	$\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2]$	<b>Виденманнит</b>	$Pmmm$	4.9350 / 90	9.550 / 90	8.871 / 90	58
44	$(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)$	<b>Резерфордин</b>	$Imm2$	4.840 / 90	9.273 / 90	4.298 / 90	18, 37, 42
Слои смешанной топологии							
45	$[(\text{Y}_{4.22}\text{Nd}_{3.78})(\text{H}_2\text{O})_{25}(\text{UO}_2)_{16}\text{O}_8(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{16}](\text{H}_2\text{O})_{14}$	<b>Бижвоетит-(Y)</b>	$B2_1$	21.234 / 90	12.958 / 90	44.911 / 90	39, 42
<b>Минералы с нерасшифрованной структурой</b>							
46	$\text{Cu}_2(\text{Ce},\text{Nd},\text{La})_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	<b>Астрокианит-(Ce)</b>					14

47	$(\text{UO}_2)(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	<b>Блатонит</b>		15.79		23.93	78
48	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<b>Браунерит</b>	$P2_1/c$	17.6725/ 90	11.6065/ 101.780	29.673/9 0	63
49	$\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<b>Воглит</b>		25.97	24.5 / 104	10.7	57
50	$(\text{UO}_2)(\text{CO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	<b>Жолиотит</b>		8.16	10.35	6.32	80
51	$\text{Y}_2(\text{UO}_2)_4(\text{CO}_3)_3\text{O}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	<b>Камотоит-(Y)</b>		12.3525	12.9432	19.4409	13
52	$\text{CaGd}_2(\text{UO}_2)_{24}(\text{CO}_3)_8\text{Si}_4\text{O}_{28} \cdot 60\text{H}_2\text{O}$	<b>Леперсоннит-(Gd)</b>	$Pnnm$ (или $Pnn2$ )	16.23/90	38.74/90	11.73/90	11
53	$\text{Ca}_9(\text{UO}_2)_4(\text{CO}_3)_{13} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	<b>Маркиит</b>	$Pmmn$	17.969/9 0	18.4705/ 90	10.1136/ 90	28
54	$\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	<b>Мейровитцит</b>	$P2_1/n$	12.376/9 0	16.087/ 107.68	20.134/9 0	29
55	$\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<b>Метацеллерит</b>		9.71	18.22	4.96	10
56	$\text{Na}_2\text{Ca}_8(\text{UO}_2)_4(\text{CO}_3)_{13} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	<b>Натромаркиит</b>					31
57	$(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<b>Освальдпитерсит</b>		4.1425	14.098 / 103.62	18.374	79
58	$\text{Ca}_8(\text{UO}_2)_4(\text{CO}_3)_{12} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	<b>Псевдомаркиит</b>					32
59	$\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	<b>Раббиттит</b>		32.6	23.8 / 90	9.45	72
60	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<b>Уранкалькарит</b>		15.42	16.08	6.97	12
61	$\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	<b>Целлерит</b>		11.22	19.25	4.93	10

62	$\text{Zn}_{12}\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{22} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	<b>Цнукалит</b>		10.72	25.16	6.32	53
63	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_6(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<b>Шарпит</b>		21.99	15.63	4.487	45

## 2.2. Уранил-карбонатные минералы

Далее приводится краткая минералогическая и кристаллохимическая информация для уранил-карбонатных минералов.

**Андерсонит**  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ : впервые обнаружен в руднике Хилсайд (округ Явапай, Аризона, США). Минерал имеет цвет от зеленого до желто-зеленого, встречается в виде отдельных мелких кристаллов ромбоэдрической, псевдокубической формы. Твердость составляет 2,5 по шкале Мооса. Андерсонит кристаллизуется в тригональной сингонии, в пространственной группе  $R\bar{3}m$ . Минерал одноосный, оптически положительный, также, обладает плеохроизмом. Структура андерсонита островная, состоит из изолированных группировок  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ , к каждой из которых крепятся 4 атома Na и 2 - Ca. Связь между атомами Na и Ca осуществляется молекулами воды и кислородом, а Na между собой связан лишь через  $\text{H}_2\text{O}$ -молекулы [9].

**Свартцит**  $\text{CaMg}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{12}$ : был обнаружен в руднике Хилсайд (округ Явапай, Аризона, США) в ассоциации с андерсонитом, шрекингеритом и бейлиитом. Является характерным минералом щелочных сред. Его цвет может быть ярко-зеленым, а у безводных разновидностей - желтовато-белым. Минерал флуоресцирует и обладает плеохроизмом. Свартцит является двуосным, оптически отрицательным. Кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $P2_1/m$ . Структура минерала относится к островному типу, и примечательна тем, что в уранил-трикарбонатном комплексе содержится два вида  $\text{CO}_3$ -анионов. Два аниона из трех осуществляют связь между уранилом и атомом кальция, а третий с  $\text{UO}_2$  связан очень слабо, так же, как и с молекулами воды, объединенных в систему водородной связью [43].

**Шрекингерит**  $\text{NaCa}_3(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{SO}_4)\text{F}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ : был найден в городе Яхимове, Чехия. Зеленовато-желтые кристаллы имеют вид угловатых пластинок, часто встречаются в виде радиально-лучистых агрегатов. Твердость по шкале Мооса составляет 2,5. Шрекингерит двуосный, оптически отрицательный, в ультрафиолетовом свете наблюдается желто-зеленая флуоресценция. Минерал триклинной сингонии, кристаллизуется в пространственной группе  $P\bar{1}$ . Структура островная, схожа со структурой чейкаита. Координационные полиэдры Ca, связаны друг с другом тремя вершинами с образованием тримеров. Различие со структурой чейкаита заключается в координации катионов и координации полиэдров по отношению друг к другу [41].



**Бейлиит**  $\text{Mg}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{18}$ : впервые обнаружен в руднике Хилсайд (округ Явапай, Аризона, США) как вторичный минерал в виде налетов и корочек на рудничных стенах. Бледно-желтые кристаллы имеют призматическую, игольчатую форму, агрегаты радиально-лучистые. Встречается в ассоциации с андерсонитом, свартцитом и шрекингеритом. Минерал двуосный, оптически отрицательный, обладает плеохроизмом. Бейлиит кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $P2_1/a$ . Структура минерала островная, представлена изолированными группировками  $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$  и  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ , связанными между собой водородными связями [43].

**Линекит**  $\text{K}_2\text{Ca}_3[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]_2(\text{H}_2\text{O})_8$ : обнаружен в руднике Сворност (город Яхимов, Чехия). Кристаллы от зеленого до бледно-желтого цвета имеют форму призматических пластинок, встречаются в виде радиальных агрегатов, полупрозрачные. Твердость линекита по шкале Мооса составляет 2-3, спайность совершенная по (100). Минерал двуосный, оптически отрицательный. Количество воды может варьировать от 6 до 8 молекул. Образует богатые ураном водные растворы. Минерал кристаллизуется в ромбической сингонии, в пространственной группе  $Pnmm$ . Структура представляет собой повторяющиеся слои  $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3])^{2-}$ , в пространстве между которыми находятся катионы  $\text{K}^+$  и молекулы воды [65].

**Чейкаит**  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$ : был найден в руднике Сворност (город Яхимов, Чехия). Цвет кристаллов от бледно-желтого до бежевого. Формирует землистые налеты на поверхности кальцитовых жил. Чейкаит кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $Cc$ . Имеет триклинного полиморфа, кристаллизующегося в пространственной группе  $P\bar{1}$ . Структура минерала островная, то есть являет собой рассеянные группировки  $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$ . Цепочки из трех атомов натрия располагаются параллельно оси  $c$  в углах элементарной ячейки [55], а триплеты из других трех атомов отделяют друг от друга уранил-карбонатные комплексы, образуя подобие слоев.

**Либигит**  $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{11}$ : был обнаружен в Адрианополе (Турция). Кристаллы имеют цвет от зеленого до желто-зеленого, изометричные или укороченные призматические, грани часто неразличимы. Агрегаты встречаются в виде корок на стенках рудников. Твердость минерала по шкале Мооса составляет 2,5-3, он двуосный, оптически положительный, обладает плеохроизмом. В ультрафиолетовом свете дает зеленый - сине-зеленый свет. Либигит растворяется в серной кислоте  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и этот процесс сопровождается активным выделением газов. Сингония минерала

ромбическая, кристаллизуется в пространственной группе  $Bba2$ . Структура минерала островная, то есть в пространстве будем видеть уранил-карбонатные островки, к которым через ребро крепятся два атома кальция [76].

**Гримзелит**  $K_3Na(UO_2)(CO_3)_3(H_2O)$ : впервые обнаружен в швейцарских Альпах, массив Аар (горный проход Гримзель) в ассоциации с шрекингеритом, гипсом и кальцитом (Walenta, 1976). Кристаллы имеют вытянутую призматическую форму, встречаются в виде радиальных агрегатов. Цвет гримзелита от бледно-зеленого до желтого. Минерал является одноосным, оптически отрицательным. Кристаллизуется в гексагональной сингонии, в пространственной группе  $P\bar{6}2c$ . Существует еще одна разновидность гримзелита, в которой калий содержится в количестве 2,46 ф. ед., что сказывается на изменении параметров элементарной ячейки. Структура островная: к группировкам  $[(UO_2)(CO_3)_3]^{4-}$  присоединяются протянувшиеся вдоль оси  $c$  цепочки из атомов калия, которые координируются восемью атомами кислорода. Атомы натрия, координированные восемью атомами кислорода, как и калий, расположены так, что чередуются с уранил-карбонатными комплексами в ряду, перпендикулярном цепочкам калия [40]. Полиэдры натрия связаны с уранильными дипирамидами через карбонатные комплексы, с которыми, в свою очередь, связаны через ребра.

**Агриколаит**  $K_4(UO_2)(CO_3)_3$ : найден в штольне города Яхимов (Чехия). Кристаллы зеленовато-желтого цвета имеют вытянутую призматическую форму, полупрозрачные. Твердость по шкале Мооса составляет 4, спайность несовершенная. Минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $C2/c$ . Структура агриколаита островная, подобна структуре чейкаита [70].

**Альбертшрауфит**  $MgCa_4F_2[UO_2(CO_3)_3]_2(H_2O)_{17.29}$ : обнаружен в горах Крушне-Гори (Яхимов, Чехия). Кристаллы имеют желто-зеленый цвет. Твердость альбертшрауфита составляет 2-3 по шкале Мооса. Кристаллизуется в триклинной сингонии, в пространственной группе  $P\bar{1}$ . Структура минерала островная [54].

**Виартит**  $CaU(UO_2)_2(CO_3)O_4(OH)(H_2O)_7$ : обнаружен в руднике Шинколобве (провинция Катанга, Конго). Кристаллы черного, бурого, зеленовато-бурого цвета имеют форму призматических пластинок. Твердость минерала по шкале Мооса составляет 3-4. Виартит двуосный, оптически отрицательный, обладает ярко выраженным плеохроизмом. Спайность у него совершенная по (001) и (010). Минерал кристаллизуется в ромбической сингонии, в пространственной группе  $P2_12_12_1$ . Уникальность виартита заключается в том, что это минерал, в котором имеется пентавалентный уран. Структура слоистая, причем слои в виартите имеют уникальную топологию. Уран занимает три различные позиции. Два атома с семью кислородными

лигандами формируют уранил-ионы, в полиэдрической форме имеющие вид пентагональных дипирамид. Эти дипирамиды, соединяясь по ребрам, формируют цепочки, вытянутые вдоль оси  $b$ , а третий атом урана (пятивалентного) располагается между цепочками и соединяется с ними через ребра. Между слоями находятся атомы кальция и молекулы воды [7].

**Дегидратированный виартит**  $\text{Ca}(\text{U}(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_{0.7}\text{O}_4(\text{OH})_{1.6})(\text{H}_2\text{O})_{1.63}$ : имеет те же характеристики, что и виартит, различия заключаются в параметрах элементарной ячейке. Данный минерал кристаллизуется в пространственной группе  $Pm\bar{c}n$  [25].

**Фонтанит**  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ : обнаружен в урановом месторождении Рабежак (Лодев, Франция). Ярко-желтые кристаллы имеют вытянутую призматическую листовидную форму, прозрачные. Твердость по шкале Мооса составляет 3, является двуосным, оптически отрицательным. Под длинноволновым ультрафиолетовым светом фонтанит имеет светло-зеленый цвет. Сингония минерала ромбическая, минерал кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1/n$  [11]. Структура слоистая, представлена  $\text{TrSqPtHx}$ -слоями.

**Рубальтит**  $\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ : был найден в руднике Шинколобве (республика Конго). Яблочно-зеленые кристаллы имеют вид пластинок, слагающих розовидные агрегаты. Твердость минерала по шкале Мооса составляет 3, спайность совершенная по (100) и (010). Рубальтит является двуосным, оптически отрицательным. Сингония минерала ромбическая, кристаллизуется в пространственной группе  $P\bar{1}$  [20]. Структура слоистая, состоит из бесконечных цепочек двойных комплексов пятиугольников, связанных между собой шестиугольниками. Они разделены цепочками связанных ребрами четырехугольников, которые соприкасаются с тройными комплексами треугольников (так же связанных друг с другом через ребра). Пятиугольники и шестиугольники соответствуют полиэдрам уранила, и один из треугольников соответствует карбонатной группе. Четырехугольники соответствуют октаэдрам меди в окружении кислорода. Бесконечные цепочки октаэдров связаны узлами с пентагональными дипирамидами и карбонатными комплексами [42].

**Резерфордин**  $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)$ : найден в горах Улугуру (Танзания). Игольчатые кристаллы встречаются в радиально-лучистых агрегатах, а также в виде порошковидной массы. Цвет имеют бледно-коричнево-желтый, желтовато-зеленый, полупрозрачны, наблюдается плеохроизм. Резерфордин является двуосным, оптически положительным. Спайность совершенная по (010), и менее совершенная по (001).

Минерал кристаллизуется в ромбической сингонии, в пространственной группе  $Imm2$ . Структура минерала слоистая, представлена TгНх-слоями [18].

**Виденманнит**  $Pb_2[(UO_2)(CO_3)_2]$ : был обнаружен в Чехии. Желтые, бледно-зелено-желтые или бесцветные кристаллы имеют форму иголок, встречаются в виде пучковидных агрегатов или волокнистых масс. Твердость по шкале Мооса составляет 2, спайность совершенная по (010). Виденманнит является двуосным, оптически отрицательным. Существует две разновидности этого минерала, которые отличаются друг от друга количеством свинца, воды, гидроксильной группы (незначительно), а также некоторыми параметрами элементарной ячейки, а именно, значениями  $a$ ,  $b$ ,  $c$  [58]. Обе разновидности виденманнита характерны преобладанием в составе нерадиоактивного свинца, который получается при выветривании галенита [58]. Кристаллизуется в ромбической сингонии, в пространственной группе  $Pmmn$ . Структура минерала слоистая, представлена TгНх-слоями.

**Бижвоетит-(Y)**  $[(Y_{4.22}Nd_{3.78})(H_2O)_{25}(UO_2)_{16}O_8(OH)_8(CO_3)_{16}](H_2O)_{14}$ : впервые найден в руднике Шинколобве (республика Конго). Встречается в ассоциации с кюритом, склодовскитом, резерфордином, а также с касситеритом. Кристаллы желтого цвета имеют вид пластинок. Твердость по шкале Мооса составляет 2, спайность средняя по (001). Бижвоетит является двуосным, оптически положительным. Минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $B2_1$ . Структура минерала слоистая, представлена слоями смешанной топологии, между которыми находятся молекулы воды [39].

**Метацеллерит**  $Ca(UO_2)(CO_3)_2 \cdot 3H_2O$ : обнаружен в руднике Лаки Мак (Вайоминг, США). Кристаллы желтого цвета. Твердость метацеллерита по шкале Мооса равна 2, он является двуосным. Минерал кристаллизуется в ромбической сингонии, предположительно в пространственной группе  $Pbn2_1$  или  $Pbnm$  [10].

**Целлерит**  $Ca(UO_2)(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$ : найден в руднике Лаки Мак (Вайоминг, США). Встречается в виде зернистых масс в ассоциации с метацеллеритом, гипсом, лимонитом, опалом. Кристаллы лимонно-желтого цвета. Твердость по шкале Мооса составляет 2, целлерит является двуосным, оптически положительным. Сингония минерала ромбическая, кристаллизуется в пространственной группе  $Pmn$  [10].

**Раббитит**  $Ca_3Mg_3(UO_2)_2(CO_3)_6(OH)_4 \cdot 18H_2O$ : обнаружен в руднике Лаки Страйк (Юта, США). Бледно-зеленые кристаллы имеют игольчатую форму, образуют радиально-лучистые агрегаты. Встречается в виде налета на стенках рудников. Твердость по шкале Мооса равна 2,5, спайность совершенная, раббитит является

двуосным, оптически положительным. Минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии [72].

**Цнукалит**  $\text{Zn}_{12}\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{22}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : впервые найден в руднике Лиль (Чехия). Кристаллы цветом от белого до бледно-желтого имеют вид удлиненных пластинок. Минерал обладает совершенной спайностью. Является двуосным, оптически отрицательным. Кристаллизуется в ромбической сингонии [53].

**Воглит**  $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : обнаружен в горах Крушне-Гори (Яхимов, Чехия). Встречается на стенках рудников в виде ромбических чешуек. Цвет кристаллов ярко-зеленый, изумрудный. Минерал обладает совершенной спайностью по (010), является двуосным, оптически положительным. Кристаллизуется в моноклинной сингонии, предположительно в пространственной группе  $P2_1$  или  $P2_1/m$  [57].

**Шабанит-(Nd)**  $\text{Nd}_2\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3](\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{10.5}$ : был обнаружен на территории Конго. Кристаллы бледного желто-зеленого цвета встречаются в виде очень тонких табличек, полупрозрачные. Ассоциирует с астрокианитом. Для шабанита характерно двойникование. Твердость минерала по шкале Мооса равна 2,5, является двуосным, оптически отрицательным. Кристаллизуется в триклинной сингонии, в пространственной группе  $P\bar{1}$ . Структура относится к островному типу, и основана на изолированных уранил-трикарбонатных группировках, связанных с ними атомах кальция и бесконечных слоях из атомов неодима, связанных углеродом [64].

**Астрокианит-(Ce)**  $\text{Cu}_2(\text{Ce},\text{Nd},\text{La})_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ : обнаружен на территории Конго. Ярко-голубые кристаллы имеют форму пластинок. Твердость минерала по шкале Мооса составляет 2-3, является одноосным, оптически отрицательным, обладает ярко выраженным плеохроизмом. Сингония гексагональная [14].

**Блатонит**  $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)\cdot \text{H}_2\text{O}$ : найден в руднике Йомак (Юта, США). Канареечно-желтые кристаллы имеют игольчатую форму, агрегаты сноповидные, но встречаются и веерообразные. Минерал интенсивно флуоресцирует в ультрафиолетовом свете, плеохроизм у него не обнаружен. Твердость блатонита по шкале Мооса составляет 2-3, он является одноосным, оптически положительным. Минерал кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа неизвестна [78].

**Жолиотит**  $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ : был обнаружен в урановом месторождении Кранкельбах Вэлли (Германия). Минерал желтого цвета, встречается в виде корочки на стенках карьеров и рудников. Твердость жолиотита по шкале Мооса составляет 1-2,

он является двуосным, оптически отрицательным. Кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа неизвестна [80].

**Уранкалькарит**  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : обнаружен в руднике Шинколобве (республика Конго). Кристаллы цветом от светло-желтого до ярко-желтого имеют игольчатую форму, встречаются в радиальных агрегатах. Твердость уранкалькарита по шкале Мооса равна 2-3, он является двуосным, оптически отрицательным. Минерал кристаллизуется в ромбической сингонии, в пространственной группе  $Pbnm$  или  $Pbn2$  [12].

**Освальдпитерсит**  $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : найден в руднике Йомак (Юта, США). Кристаллы канареечно-желтого цвета имеют игольчатую морфологию со штриховкой вдоль удлинения. Флуоресцирует в ультрафиолетовом свете. Кристаллы канареечно-желтого цвета имеют призматическую форму. Твердость освальдпитерсита по шкале Мооса составляет 2-3, он является двуосным, оптически отрицательным. Минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии, элементарная ячейка принадлежит к пространственной группе  $P2_1/b$  [79].

**Камотоит-(Y)**  $\text{Y}_2(\text{UO}_2)_4(\text{CO}_3)_3\text{O}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ : был найден на территории Конго. Кристаллы желтого цвета, имеют игольчатую форму, встречаются в виде радиальных агрегатов. Является двуосным, оптически отрицательным. Минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $P2_1/n$ . Структура камотоита не изучена, но предполагается, что она подобна структуре бижвоетита-(Y): слоистая, состоит из электронейтральных слоев, сложенных бесконечными цепочками пентагональных и гексагональных дипирамид уранила, соединенных друг с другом через ребра. Между слоями располагаются молекулы воды [13].

**Шарпит**  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : обнаружен в руднике Шинколобве (Конго). Цвет кристаллов - желто-зеленый, оливково-зеленый. Твердость шарпита по шкале Мооса составляет 2,5 – 3, он является двуосным, оптически положительным, обладает видимым плеохроизмом. Минерал имеет волокнистую морфологию, встречается в виде радиальных агрегатов. Кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа неизвестна [45].

**Браунерит**  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : был найден в руднике Сворност (Яхимов, Чехия). Минерал кристаллизуется в виде желтого цвета призматических кристаллов, относящихся к моноклинной сингонии. Пространственная группа -  $P2_1/b$  [63].

**Ежекит**  $\text{Na}_8[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : был обнаружен на территории рудника Сворност (Яхимов, Чехия). Прозрачные кристаллы желтого цвета имеют пластинчатую форму и призматический габитус. Твердость минерала по шкале Мооса

составляет 2, он является одноосным и оптически положительным, не плеохроирует. Ежекит кристаллизуется в гексагональной сингонии, в пространственной группе  $P\bar{6}2m$ . Структура минерала островная. Ее основой являются уранил-трикарбонатные гексагональные дипирамиды, к которым через ребра крепятся полиэдры Na, так же через ребра связанные с полиэдрами S [62].

**Леосцилардит**  $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : обнаружен в руднике Марки, на территории округа Сан Жуан (Юта, США). Минерал встречается в виде агрегатов полупрозрачных кристаллов бледно-желтого цвета, вытянутых по направлению [010], имеющих пластинчатую форму. Твердость леосцилардита по шкале Мооса составляет 2, он является двуосным, оптически отрицательным, обладает плеохроизмом. Минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $C2/m$ . Структура островная. Она основана на уранил-трикарбонатных кластерах, которые через ребра осуществляют связь с четырьмя полиэдрами натрия и с двумя - через узлы. Полиэдры Mg крепятся к Na через ребра [51].

**Леперсоннит-(Gd)**  $\text{CaGd}_2(\text{UO}_2)_{24}(\text{CO}_3)_8\text{Si}_4\text{O}_{28} \cdot 60\text{H}_2\text{O}$ : обнаружен в руднике Шинколобве (республика Конго). Кристаллизуется в виде игольчатых полупрозрачных кристаллов ярко-желтого цвета, вытянутых в направлении [001]. Леперсоннит является двуосным, оптически отрицательным. Минерал кристаллизуется в ромбической сингонии и пространственной группе  $Pn\bar{m}m$  или  $Pnn2$  [11]. Обладает плеохроизмом.

**Паддлуит**  $\text{MgCa}_5\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_4(\text{CO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{33}$ : найден в руднике Сворност (Яхимов, Чехия). Минерал кристаллизуется в виде пластинчатых прозрачных кристаллов зеленовато-голубого цвета. Твердость паддлуита по шкале Мооса составляет 2. Кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $Pc$ . Структура минерала островная. Ее основой являются комплексы из гексагональной уранил-трикарбонатной дипирамиды, к трем экваториальным ребрам которой крепятся три кальциевых полиэдра. Медные полиэдры связаны с уранил-трикарбонатными комплексами и калием через узлы [52].

**Мейровитцит**  $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : обнаружен в руднике Марки, на территории округа Сан Жуан (Юта, США). Минерал встречается в виде плоских призматических кристаллов до 0.2 мм в длину, вытянутых в направлении [010]. Кристаллы желтого цвета, полупрозрачные. Твердость мейровитцита по шкале Мооса составляет 2. Минерал двуосный, оптически положительный, заметен плеохроизм. Мейровитцит кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $P2_1/n$  [29].

**Маркиит**  $\text{Ca}_9(\text{UO}_2)_4(\text{CO}_3)_{13} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ : был найден в руднике Марки, на территории округа Сан Жуан (Юта, США). Минерал имеет форму вытянутых в направлении [010] пластинок от бледно-желтого до зеленого цвета. Твердость маркиита по шкале Мооса составляет 1,5-2, он является двуосным, оптически трицательным, плеохроирует. Минерал кристаллизуется в ромбической сингонии, в пространственной группе  $Pmmn$  [28].

### 2.3. Синтетические соединения

**Свартцит-Sr**  $\text{SrMg}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{12}$ : изоструктурен минералу свартциту [48].

$(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})_6[(\text{UO}_2)_{11}\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_6(\text{CO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{23}$ : синтетическое органическое соединение, обладающее интересной структурой, так же относящейся к островному типу. Кристаллизуется в триклинной сингонии, в пространственной группе  $P\bar{1}$ . Основой структуры является группировка, в центре которой находится уранил-ион в шестерной позиции, в полиэдрической форме представляет собой гексагональную дипирамиду. Ее координируют четыре пентагональных дипирамиды уранила, к которым, в свою очередь, через узлы крепятся комплексы из трех пентагональных дипирамид, соединенным друг с другом через ребра. В пространстве между этими крупными группировками находятся  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})$ - и  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)$ -группы [74].

$[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_6[(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6](\text{H}_2\text{O})_{6,5}$ : кристаллизуется в виде пластинок желтого цвета. Сингония соединения триклинная, пространственная группа  $P\bar{1}$ . Структура относится к островному типу, и представляет собой изолированные тройные комплексы гексагональных уранил-карбонатных дипирамид. Между ними располагаются комплексы гуанидина и молекулы воды, связанные друг с другом и с уранил-карбонатными комплексами водородными связями [1].

$\text{Cs}_4(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$ : кристаллизуется в виде прямоугольных пластинок желтого цвета. Сингония соединения моноклинная, пространственная группа  $P2_1/n$ . Основа структуры – изолированные комплексные ионы  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ , состоящие из уранил-иона  $(\text{UO}_2)^{2+}$  и трех карбонатных групп  $(\text{CO}_3)_2$ . Экваториальная плоскость ионов  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  в приближении параллельна плоскости (201). Катионы цезия, координированные девятью атомами кислорода, расположены между комплексными ионами [34].

$(\text{NH}_4)_4(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$ : изоструктурно  $\text{Cs}_4(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$  [34].



**$\text{Ca}_5(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$** : кристаллы желто-зеленого цвета имеют таблитчатую форму. Сингония соединения моноклинная, пространственная группа  $P2_1/n$ . Структура состоит из слоев уранил-трикарбонатных кластеров, которые связаны через углы и ребра с полиэдрами  $\text{Ca}^{2+}$ , для каждого слоя соблюдается условие  $\text{Ca}:\text{U}=5:2$ .  $(\text{NO}_3)$ -группа связана со слоями посредством кальциевого полиэдра, с которым, в свою очередь, связана через ребро. Между собой слои связаны водородными связями [75].

**$\text{Ca}_6(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{19}$** : кристаллы желто-зеленого цвета имеют таблитчатую форму. Сингония соединения тетрагональная, пространственная группа  $P4/mbm$ . Структура данного соединения аналогична структуре  $\text{Ca}_5(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , но устойчивость структуры здесь обеспечивается не водородными связями, а взаимодействием катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и анионов  $\text{Cl}^-$ , расположенных между слоями [75].

**$\text{Ca}_{12}(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)_4\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_{47}$** : кристаллы желто-зеленого цвета имеют таблитчатую форму. Сингония соединения кубическая, пространственная группа  $Fd\bar{3}$ . Структура содержит уранил-трикарбонатные кластеры, которые через узлы и ребра связаны с шестерными кольцами из кальциевых полиэдров. Таким образом, формируется каркас с анионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ -группами внутри каналов [75].

**$\text{Ti}_4((\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3)$** : изоструктурно  $\text{Cs}_4(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$  [34].

**$\text{Sr}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_8$** : кристаллизуется в виде кристаллов желтого цвета. Сингония соединения моноклинная, пространственная группа  $P2_1/c$ . Структура содержит два симметрично независимых атома  $\text{Sr}^{2+}$ . Координационное число для одного из атомов равно восьми, для другого – девяти. Структурный каркас, также, включает 2 комплекса  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ , 13 связанных с атомом  $\text{Sr}^{2+}$  молекул воды и 3 дополнительных молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  [46]. Каждая уранильная дипирамида связана через ребра с двумя полиэдрами стронция. Полиэдры стронция, в свою очередь, связываясь через ребра, образуют ряды, состоящие из четырех полиэдров, связанных через одно ребро.

**$\text{Na}_{0.79}\text{Sr}_{1.40}\text{Mg}_{0.17}(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)(\text{H}_2\text{O})_{4.66}$** : Кристаллы желтого цвета, имеют кубический габитус. Соединение кристаллизуется в кубической сингонии, в пространственной группе  $Pa\bar{3}$ . Структурный каркас образован пятью катионами с различной координацией и комплексами  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ . Каждый уранил-карбонатный комплекс связан через ребра с тремя катионными полиэдрами [17].

**$\text{Cs}_4(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)(\text{H}_2\text{O})_6$** : кристаллы имеют вид прямоугольных пластинок желтого цвета. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, в

пространственной группе  $P2_1/n$ . Основой структуры является гексагональная дипирамида уранила, связанная с тремя  $(\text{CO}_3)$ -группами. Структура включает четыре симметрично независимых атома цезия с координационными числами 9 и 11 и шесть молекул воды, связанных с атомами цезия. Уранил-трикарбонатные комплексы и атомы цезия образуют слои, параллельные плоскости (101), но мотивом всей структуры является каркас с преобладанием связей, параллельных (100) [49].

**$\text{K}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$** : изоструктурно  $\text{Cs}_4(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$  [34].

**$\text{K}_3\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$** : синтетический аналог гримзелита. Отличается от минерала отсутствием воды [44].

**$\text{Ca}_3\text{Na}_{1.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)_2(\text{H}_2\text{O})_8$** : кристаллы желто-зеленого цвета принадлежат промежуточной фазе либигита и андерсонита. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, в пространственной группе  $Pnmm$ . Структурная основа соединения состоит из трех уранил-трикарбонатных комплексов  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ . Эти комплексы образуют слои, параллельные плоскости (011), и связаны они между собой слоями, построенными кальциевыми полиэдрами. Ионы  $\text{Na}_8$  и  $\text{Na}_9$  занимают позиции рядом с кальциевыми слоями, имея связи с кислородом, принадлежащим полиэдрам  $\text{Ca}^{2+}$ . Также, существует избыток отрицательного заряда, который компенсируется ионами оксония [77].

**$\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$** : является синтетическим аналогом чейкаита [35].

**$\text{K}_4(\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2)(\text{H}_2\text{O})$** : кристаллы - прямоугольные пластинки оранжевого цвета. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $P2_1/n$ . Структура относится к островному типу. Атомы урана окружены восемью атомами кислорода, шесть из них располагаются в экваториальной плоскости, четыре из которых принадлежат двум карбонатным группам  $(\text{CO}_3)$  и два – пероксид-иону. Урановые полиэдры формируют цепочки, ориентированные вдоль осей  $a$  и  $b$ . Молекулы воды образуют ряды, ориентированные вдоль оси  $a$  с интервалом 6.967 Å. Устойчивость структуры обеспечивается атомами калия, а не водородными связями. Один из четырех симметрично неэквивалентных атомов калия располагается в экваториальной плоскости уранильной дипирамиды, другие три распределены вне экваториальной плоскости [21].

**$\text{K}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$** : является синтетическим аналогом агриколаита [3].

**$\text{Rb}_6\text{Na}_2((\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3)_2(\text{H}_2\text{O})$** : кристаллизуется в виде прозрачных кристаллов желтого цвета. Сингония соединения гексагональная, пространственная группа  $P\bar{6}2c$ . Структура островная, основана на комплексах из гексагональной дипирамиды уранила, связанной с тремя карбонатными комплексами  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ . Эти комплексы

образуют слои, перпендикулярные плоскости (001) и связываются друг с другом посредством  $\text{NaO}_8$ -полиэдров. Соединение изоструктурно с минералом гримзелитом, отличие заключается в заселенности позиции молекулярной воды. В данном соединении заселенность составляет 25%, в то время как в гримзелите эта величина равна 50% [36].

**$\text{K}_2\text{Ca}_3((\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ :** кристаллизуется в виде полупрозрачных призматических кристаллов желтого цвета. Сингония соединения ромбическая, пространственная группа *Pnmm*. Это синтетический аналог минерала линекита. Отличается от природного соединения содержанием воды [35].

**$\text{Cs}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$ :** имеет вид призматических кристаллов ярко-желтого цвета. Кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе *P2<sub>1</sub>/n*. Основной структуры, относящейся к островному типу, является гексагональная дипирамида уранила, соединяющаяся с тремя треугольными карбонатными группами. 4 симметрично независимых атома  $\text{Cs}^+$  имеют координацию из 11, 10 и 9 атомов кислорода, принадлежащих карбонатной группе  $(\text{CO}_3)^{2-}$ , катиону  $(\text{UO}_2)^{2+}$  и молекулам воды.. Шесть симметрично независимых молекулы воды образуют трехмерную систему водородных связей [8].

**$\text{K}_4(\text{U}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{O}_2))(\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ :** кристаллы ярко-оранжевого цвета имеют форму пластинок. Структура относится к островному типу. В целом, соединение является гидратированной версией  $\text{K}_4(\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2)(\text{H}_2\text{O})$ . Различие заключается в структуре, формируемой молекулами воды между уранил-карбонатными дипирамидами. Молекулы воды здесь образуют двумерную систему в плоскости *ab*, каждый слой воды, скрепленный водородными связями, разделяет пары слоев из  $(\text{UO}_8)$ -полиэдров, расположенных в шахматном порядке [21].

**$\text{Na}_2\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_5$ :** синтетический аналог андерсонита. От минерала отличается размерами элементарной ячейки и содержанием воды: в синтетическом андерсоните количество воды меньше [9].

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 3.1. Методика проведения экспериментов

В рамках курсовой работы была проведена серия экспериментов для подбора концентраций и значений pH системы, в которой будут расти крупные (не менее 0.1 мм) монокристаллы, пригодные для дальнейших рентгенографических и спектроскопических исследований. Был применен метод изотермического испарения при комнатной температуре. Всего было поставлено 14 синтетических экспериментов, в результате которых было выявлено, что наиболее крупные и хорошо ограненные уранил-содержащие монокристаллы образуются в среде с pH, находящимся в интервале от 3.5 до 5, то есть, со значениями, смещенными от нормальных значений в «кислую» область.

В работе также использовался комбинированный метод выращивания кристаллов: гидротермальный синтез в стальных автоклавах с тефлоновыми вставками с последующим изотермическим испарением при комнатной температуре.

В экспериментах, основанных только на изотермическом испарении, в качестве источника уранил-иона использовались ацетат уранила  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и нитрат уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В качестве дополнительных катионов были взяты  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^+$ . Смеси растворялись в 3-4 мл дистиллированной воды до гомогенного состояния, после чего оставлялись испаряться при комнатной температуре. По истечении 1-1.5 недели были получены монокристаллы, принадлежащие разным фазам. Всего было поставлено 77 экспериментов с применением указанного метода. Осуществлялись различные вариации с составом и с концентрациями реактивов.

В экспериментах, основанных на гидротермальном синтезе, в качестве источника уранил-иона использовался оксид урана  $\text{UO}_3$ . В смесь вводилось 3-4 мл. дистиллированной воды, содержащее раствор кюветы вставлялась в автоклавы и помещались в сушильный шкаф, разогретый до температур от 100° до 220°. По истечении заявленного времени автоклавы остужались, извлекались, продукты гидротермальной реакции высушивались в часовых стеклах.

Анализ монокристаллов производился в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ. Поиск монокристаллов осуществлялся с помощью оптического микроскопа, отобранные образцы погружались в масло, затем насаживались на стеклянную иглу. Рентгенодифракционные исследования производились с помощью

прибора Bruker Карра Арех II Duo с использованием монохроматического микрофокусного MoK $\alpha$  излучения (50 кВ и 0.6 мА) при температуре 100 К. Для фазового анализа полученных поликристаллических образцов, использовали дифрактометр Rigaku «MiniFlex II» (CuK $\alpha$ , 30 кВ и 10 мА).

### 3.2. Изучение фазообразования в системе UO<sub>3</sub> - CaCO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O

В целях воспроизведения условий формирования уранил-карбонатных соединений в природе была сделана попытка имитации природных реакций урана с кальцитом.

Подобные соединения образуются как результат взаимодействия вещества кальцитовой жилы с рассеянным во вмещающих породах ураном, как правило, в виде окислов. Еще одним примером взаимодействия может послужить фильтрация грунтовыми водами, содержащими карбонат-ион, пород, вмещающих радиоактивные отходники или уран-содержащих рудных тел.

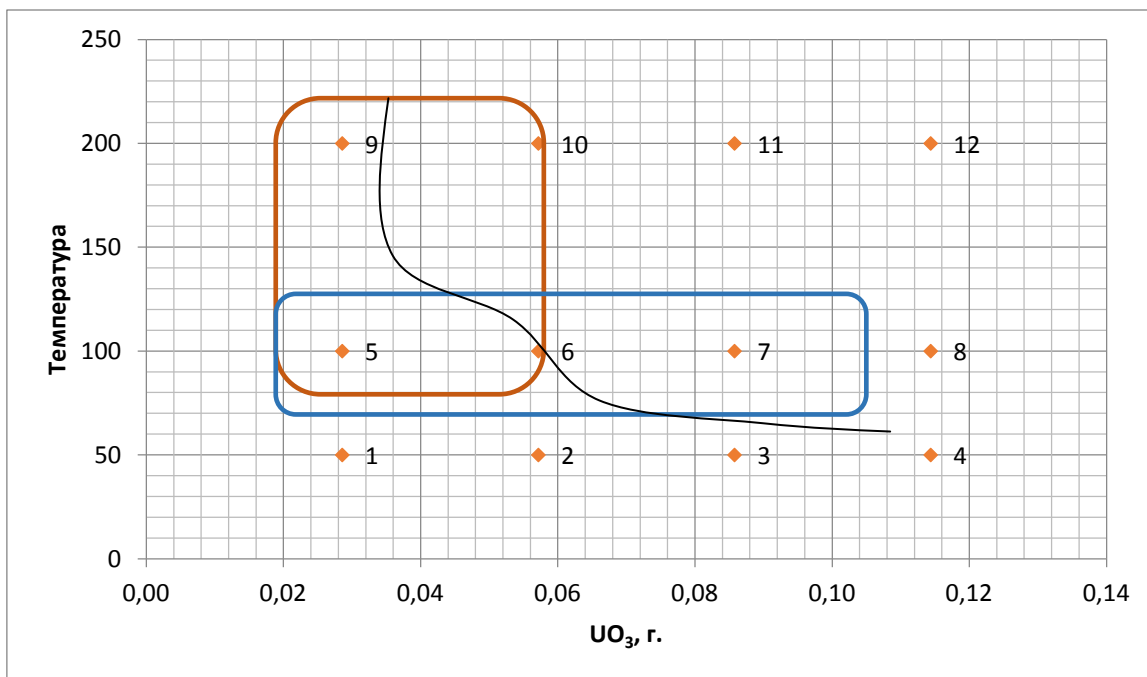
Было поставлено 8 серий экспериментов, основанных на методе гидротермального синтеза. В качестве источника урана использовался оксид урана UO<sub>3</sub>. Представляется возможным разделить данные опыты на две группы экспериментов: в первой группе в качестве источника карбонат-иона (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> использовался монокристалл кальцита, а во второй группе – аналогичный по массе порошок кальцита. С целью охватить температурный интервал, наиболее приемлемый для приповерхностных условий, в которых формируются уранил-карбонатные соединения, было решено применить метод для температур 50°, 100° и 200°. Проведение экспериментов при повышенных температурах вызваны тем, что в результате недавних исследований [23, 73] было показано, что многие из вторичных минералов урана образуются из нагретых водных растворов.

Группа экспериментов с использованием монокристалла кальцита включает в себя 5 серий:

- Серия №1: 4 дня, 50°
- Серия №2: 4 дня 100°
- Серия №3: 4 дня 200°
- Серия №4: 7 дней 100°
- Серия №5: 7 дней 200°

Серии №1, 2 и 3 состояли из 4 опытов, где молярная доля оксида урана составляла от 1 до 4 соответственно (0.0286 г, 0.0572 г, 0.0858 г, 0.1144 г). Вещество растворялось в 3 мл дистиллированной воды, содержащие раствор тефлоновые вставки

помещали в автоклавы и ставили в сушильный шкаф. По истечении заявленного времени автоклавы остужались, извлекались, продукты гидротермальной реакции высушивались в часовых стеклах. Образцы, представленные земистой массой ярко-желтого цвета, были изучены с помощью рентгенофазового анализа, рентгенограммы проанализированы с использованием программного обеспечения PDXL, и по результатам анализа был составлен график распределения условий синтетических экспериментов в зависимости от содержания  $\text{UO}_3$  и температуры (Рисунок 14).

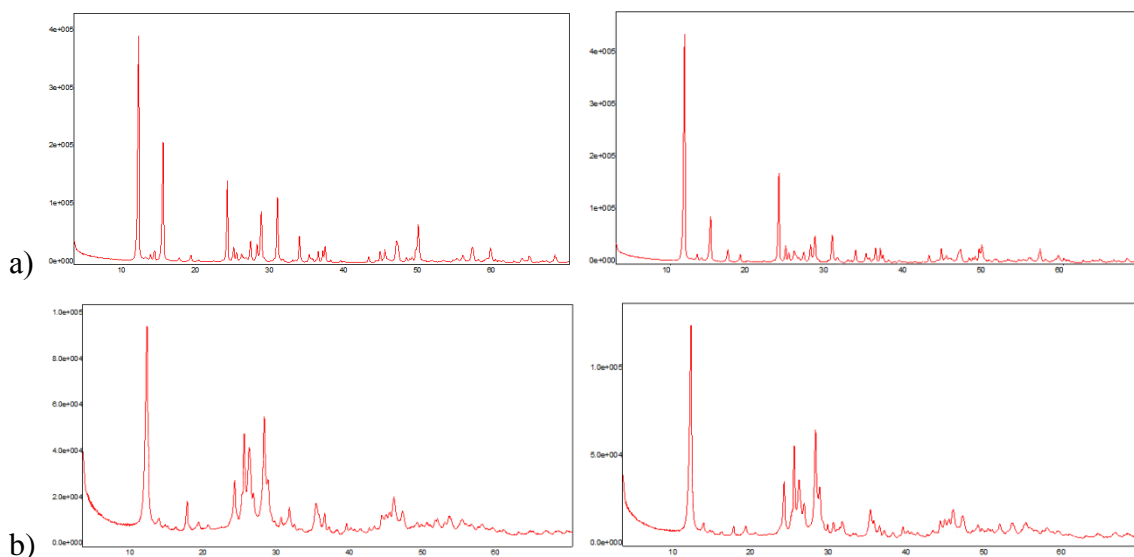


**Рисунок 14.** График распределения условий 12 синтетических экспериментов в зависимости от содержания  $\text{UO}_3$  и температуры. Оранжевый прямоугольник – эксперименты с монокристаллом кальцита. Синий прямоугольник – эксперименты с поликристаллическим кальцитом. Кривая ограничивает область устойчивости фазы – аналога минерала метаскупит.

По результатам первых трех серий экспериментов была обнаружена область устойчивости фазы, синтетического аналога минерала метаскупит  $((\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O})$  [81]. Область занимает левый нижний угол графика и ограничена кривой на Рисунок 14.

Для продолжения экспериментов методом гидротермального синтеза, был выбран температурный интервал  $100^\circ\text{--}200^\circ$  и молярная доля оксида урана, равная 1-2. Временной интервал был увеличен до 7 дней, так как при анализе предыдущих экспериментов в данных точках состава был обнаружен только непрореагировавший оксид урана  $\text{UO}_3$ . Было поставлено 2 серии экспериментов, в каждой из которой было

сделано 2 опыта. Соответствующий интервал выделен на диаграмме (Рисунок 14) оранжевым прямоугольником. Результатом экспериментов стала кристаллизация фазы, синтетического аналога минерала беккерелит ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) [56] в каждой из двух пар опытов (Рисунок 15).

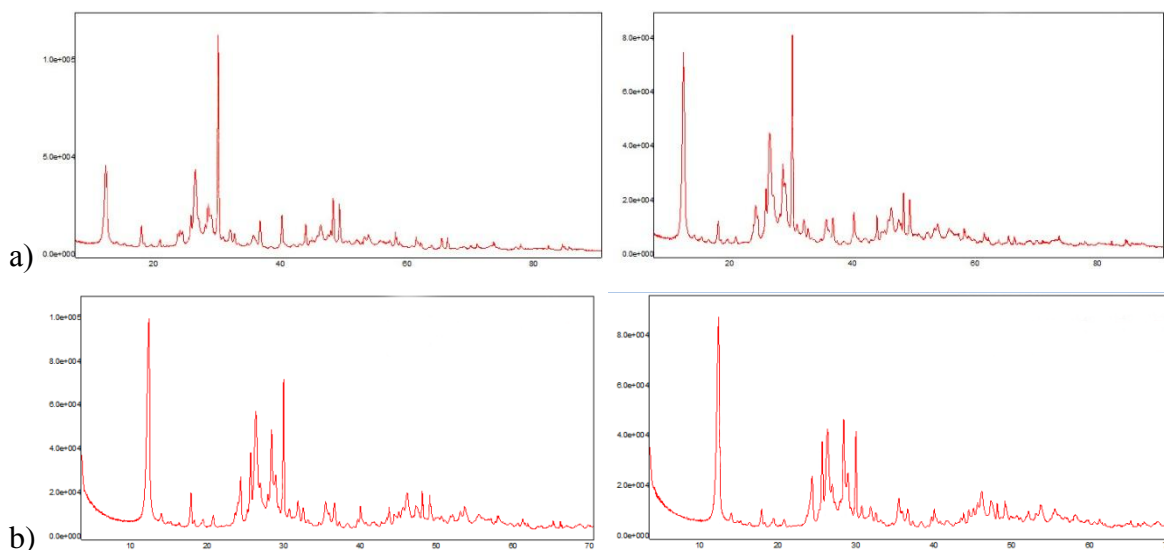


**Рисунок 15. Дифрактограммы для серий №4 (а), №5 (б).**

Группа экспериментов с использованием поликристаллического кальцита включает в себя следующие серии:

- Серия №6: 7 дней, 100°
- Серия №7: 4 дня, 100°
- Серия №8: 7 дней, 100°

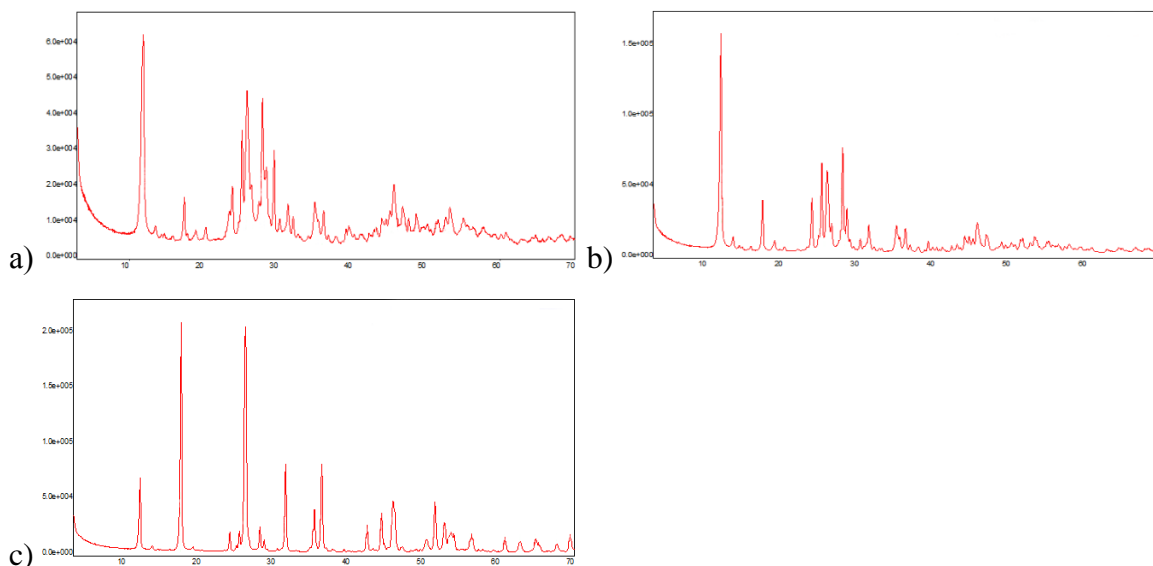
Для такого рода опытов была выбрана температура 100° (область выделена на Рисунок 14 голубым прямоугольником), так как предыдущие эксперименты показали меньшую степень кристалличности для фаз, образованных при температуре 200°. Все действия повторены с содержанием оксида урана в количестве 1-2 молярные доли. Количество порошка кальцита было принято равным 3 молярным долям (0.03 г.). Срок удерживания автоклавов в сушильном шкафу составил 7 дней для серии №6 и 4 дня – для серии №7. Различий между дифрактограммами четырехдневной и семидневной серии обнаружено не было, и для более детального рассмотрения была выбрана серия №6.



**Рисунок 16. Дифрактограммы для серий №6 (а), №7 (b).**

В качестве основной фазы сохраняется аналог минерала беккерелита.

Для серии №8 масса оксида урана была увеличена в сравнении с массой кальцита до соотношений 2:1, 5:1, 10:1. В первом случае кристаллизуется уранил-карбонатная фаза под названием резерфордин ( $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)$ ), которая пропадает при увеличении доли оксида урана в растворе до соотношения к кальциту 5:1. При дальнейшем росте концентрации основной фазой остается гидратированный оксид урана беккерелит ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) [56].



**Рисунок 17. Дифрактограммы для серии №8.  $\text{UO}_3:\text{CaCO}_3 = 2:1$  (а),  $\text{UO}_3:\text{CaCO}_3 = 5:1$  (b),  $\text{UO}_3:\text{CaCO}_3 = 10:1$  (с)**



Результатом экспериментов по изучению фазообразования в системе  $\text{UO}_3 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при гидротермальных условиях, стала кристаллизация оксо-гидроксо-фаз, аналогов известных минералов беккерелит и метаскупит. С увеличением температуры наблюдается уменьшение степени кристалличности, что, также, происходит при увеличении концентрации оксида урана в растворе. Данный результат согласуется с концепцией вторичного уранового минералообразования [66]. Несмотря на это соответствие в одном из опытов в ходе изменения концентрационного соотношения уран-кальцит удалось получить уранил-карбонатное соединение, аналог минерала резерфордина  $((\text{UO}_2)(\text{CO}_3))$ .

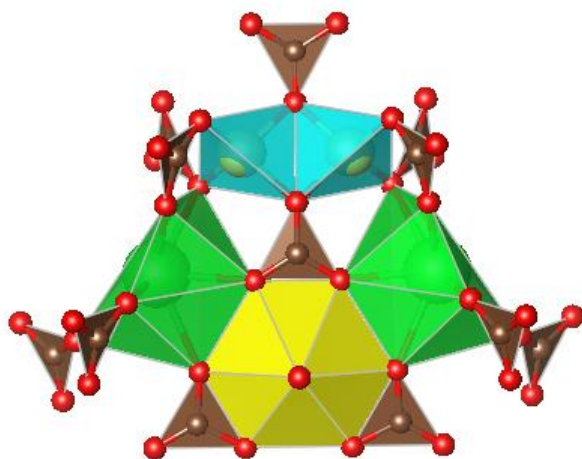
### 3.3. Синтез и кристаллическая структура нового карбоната уранила, $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3](\text{OH})$

В результате одного из экспериментов была получена одна новая уранил-карбонатная фаза  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3](\text{OH})$ . К сожалению, более точное и подробное описание соединения оказалось невозможным в виду введения общегосударственных карантинных мер на период 23.03.2020 – 30.04.2020, поэтому ниже приведены данные, имеющиеся на данный момент.

Для эксперимента использовались следующие реактивы в указанном количестве: ацетат уранила  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.0250г), нитрат стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (0.0422г), карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (0,0225г), карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  (0.0234г). Смесь была растворена в 4 мл дистиллированной воды и помещена на 5 минут в сушильный шкаф, разогретый до температуры  $75^\circ$ . Полученная кристаллическая фаза обладает формой копьеобразных пластинок. Кристаллы желтого цвета, полупрозрачные.

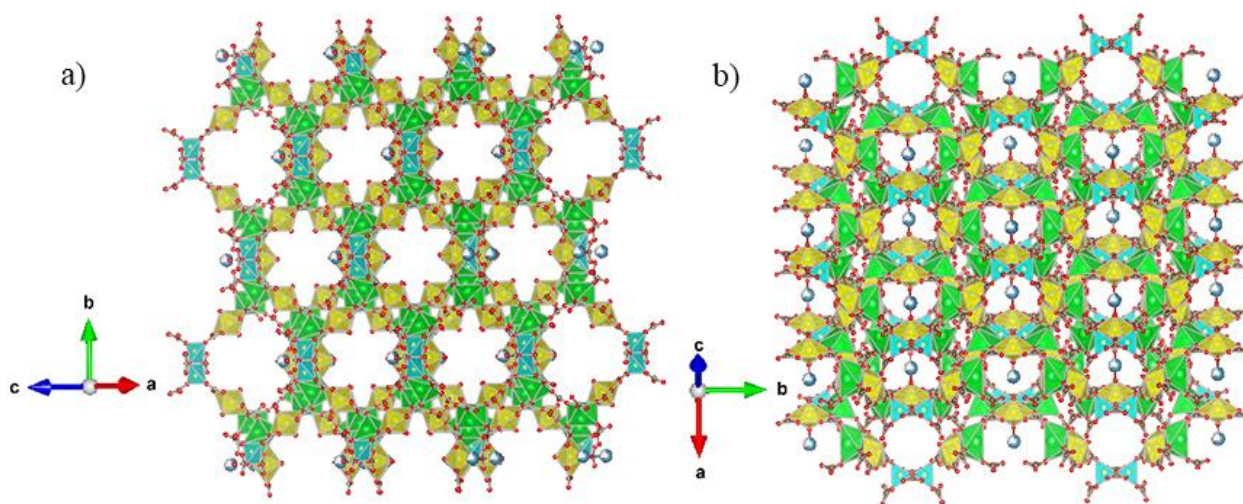
Параметры элементарной ячейки были уточнены методом наименьших квадратов. Структура была решена прямыми методами и уточнена с помощью программ Shelx [69], интегрированных в комплексе Olex2 [16].

Структура содержит два симметрично неэквивалентных катиона уранила. Каждый уранил-ион в экваториальной плоскости координирован шестью атомами кислорода. Гексагональные дипирамиды уранила имеют три общих ребра с карбонатными группами, формируя таким образом уранил-карбонатные кластеры. Каждый уранил-карбонатный кластер связан с полиэдрами стронция через два общих ребра и с двумя литиевыми тетраэдрами через общую вершину (Рисунок 18).



**Рисунок 18:** Уранил-карбонатный кластер в группировке с полиэдрами  $\text{Li}^+$  и  $\text{Sr}^+$ . Желтым цветом показан полиэдр уранила, голубым -  $\text{Li}^+$ , зеленым -  $\text{Sr}^+$

Перпендикулярно оси  $b$  проходит два типа каналов. Один из них на Рисунок 19(a) пуст, но, по нашим предположениям, позиции внутри рассматриваемого типа каналов заняты органическими молекулами. Внутри другого типа каналов располагаются атомы кальция (Рисунок 19(b)). Основные кристаллографические параметры соединения приведены в Таблица 2: Основные кристаллографические параметры соединения



**Рисунок 19:** Каналы с органическими молекулами (a) и каналы с атомами  $\text{Ca}^{2+}$  (b).

**Таблица 2: Основные кристаллографические параметры соединения**  
 **$\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3](\text{OH})$**

Параметр	Значение
$a$ (Å )	17.6228 (3)
$b$ (Å )	23.9033 (4)
$c$ (Å )	14.1109(2)
$\alpha$ (о )	90
$\beta$ (о )	113.42(3)
$\gamma$ (о )	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	5454.12(16)
Пространственная группа	$C2/m$
Излучение	MoK $\alpha$
Всего рефлексов	19284
Уникальных рефлексов	6411
$R_1$	0.0759

#### 3.4. Синтез, структура и морфотропные преобразования в группе соединений $M[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{H}_2\text{O})_n$ ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; n = 0-1.0$ )

Три новых ацетата уранила были получены как побочные продукты кристаллизации. Несмотря на то, что к непосредственной тематике работы они напрямую не относятся, результаты исследования оказались достаточно интересными и заслужили отдельной публикации [33].

В тройной системе  $M\text{Cl} - \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , где  $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  были получены четыре соединения, принадлежащие к семейству  $M[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 0-1.0$ ), и представляющие собой морфотропный ряд. Три соединения из полученного ряда являются новыми ( $\text{Cs}[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ ,  $\text{Rb}[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  и  $\text{K}[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{H}_2\text{O})_{0.25}$ ).

Смесь  $(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1 ммоль; 0.0424 г),  $\text{NH}_4\text{CO}_3$  (3 ммоль; 0.0234 г) и  $M\text{Cl}$  (2 ммоль; 0.0078 г для  $\text{Na}^+$ , 0.0149 г для  $\text{K}^+$ , 0.0241 г для  $\text{Rb}^+$ , 0.0337 г для  $\text{Cs}^+$ ) была растворена в 2 мл дистиллированной воды. Полученные водные растворы были доведены до гомогенного состояния, затем помещены в печь на 30 минут при температуре 50°C, после чего оставлены испаряться в часовых стеклах при комнатной температуре. В дальнейшем описании структур полученных соединений будут

использоваться следующие обозначения: **1** -  $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ ; **2** -  $\text{K}[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{H}_2\text{O})_{0.25}$ ; **3** -  $\text{Rb}[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ ; **4** -  $\text{Cs}[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ .

Параметры элементарных ячеек были уточнены методом наименьших квадратов. Структуры решены прямыми методами и уточнены с помощью программ Shelx [69], интегрированных в комплексе Olex2 [16]. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в Таблица 3.

ИК спектры для четырех соединений были получены с помощью спектрометра Bruker Vertex 70 методом нарушенного полного отражения в частотном диапазоне  $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$  (Рисунок 20). Полученные данные хорошо согласуются с результатами монокристалльной съемки. В области  $1570\text{--}1460\text{ см}^{-1}$  отчетливо различимы два узких пика, связанные с симметричными и антисимметричными валентными колебаниями внутри карбоксильной группы [19]. Два широких пика в области  $1430\text{--}1340\text{ см}^{-1}$  соответствуют вырожденным и симметричным колебаниям внутри метиловой группы. Другие два узких пика в области  $1060\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  так же связаны с нормальными колебаниями  $\text{CH}_3$ -групп. Отличие от предыдущей метиловой группы заключается в том, что данные колебания относятся к маятниковым. В области  $\sim 925\text{ см}^{-1}$  идентифицируется пик уранила, который может быть отнесен к антисимметричным валентным колебаниям, в то время как в менее интенсивный пик в  $\sim 840\text{ см}^{-1}$  относится к симметричным колебаниям [26]. Оставшиеся два широких пика в области  $\sim 675$  и  $610\text{ см}^{-1}$  могут быть связаны с деформационными и внеплоскостными колебаниями  $\text{COO}^-$  групп [19]. Присутствие небольшого количества молекул воды в структурах **2** и **4** подтверждается широким пиком в  $\sim 3450\text{ см}^{-1}$ .

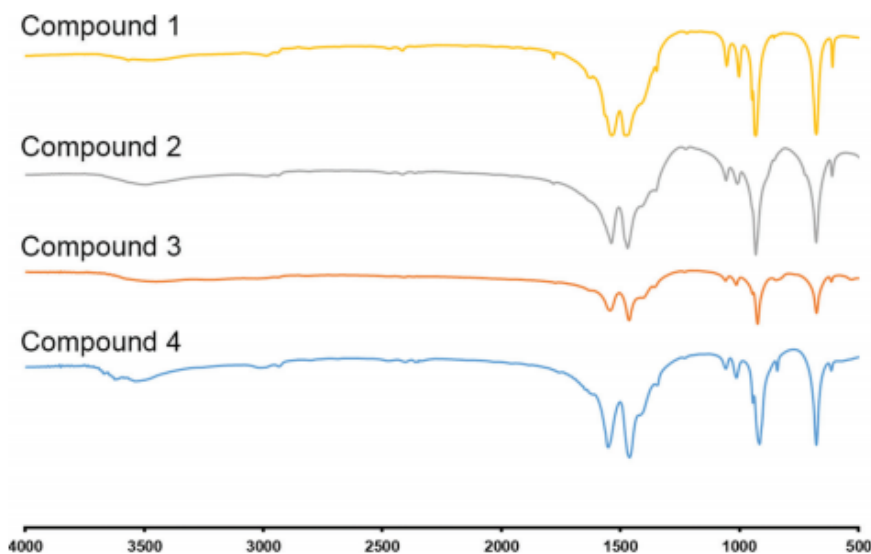


Рисунок 20: ИК-спектры соединений 1-4 [33]

Структуры **1**, **2** и **3** содержат один симметрично неэквивалентный катион уранила. Структура **4** содержит два независимых катиона уранила. Каждый уранил-ион в экваториальной плоскости координирован шестью атомами кислорода, принадлежащих трем ацетатным группам. Образованные таким образом гексагональные дипирамиды (координационные полиэдры атомов  $U^{6+}$ ) имеют три общих ребра с  $(CH_3COO)$ -группами, формируя уранил-три-карбонатные кластеры, являющиеся основой структуры соединений **1–4**.

Количество кристаллографически неэквивалентных ацетатных групп увеличивается от одной в структуре **1** до трех в структуре **2** и **3** и шести в структуре **4**, при этом увеличивается количество независимых атомов урана и понижается симметрия (от кубической в структуре **1** до триклинной в структуре **4**).

Структура **1** содержит один кристаллографически неэквивалентный атом  $Na^+$ , который координируется шестью атомами кислорода, принадлежащими трем ацетатным группам. Первая координационная сфера атома  $Na^+$  может быть описана как неправильный октаэдр. Он строится посредством из трех взаимодействий  $Na1-O3$  с длиной связи  $2.391(11)$  Å и трех взаимодействий  $Na1-O4$  с длиной связи  $2.416(12)$  Å.

Вторая координационная сфера состоит из атомов  $U^{6+}$ . Расстояние  $U^{6+}-Na^+$  составляет  $3.954$  Å (Рисунок 21).

Структуры **2** и **3** содержат один симметрично независимый щелочной катион. Все щелочные катионы лежат в примерном приближении лежат в экваториальной плоскости уранильных полиэдров. Значения расстояний между катионами и экваториальной плоскостью уранильных дипирамид варьируют от  $0.002$  до  $0.29$  Å в структуре **2**, и от  $0.30$  до  $0.82$  Å в структуре **3**. Вторая координационная сфера катионов в этих структурах аналогична таковой в структуре **1**. Расстояние  $\langle U^{6+}-M^+ \rangle$  увеличивается вместе с увеличением радиуса щелочного катиона от  $4.411$  до  $4.538$  Å в структурах **2** и **3** соответственно. Катионы  $Rb^+$  в структуре **3** связаны с атомами кислорода, принадлежащими только ацетатным группам, и имеют шестерную координацию ( $\langle Rb-O \rangle = 2.863$  Å), при этом окружение катионов  $K^+$  в структуре **2** составляют 7 атомов кислорода ( $\langle K-O \rangle = 2.732$  Å) в связи с присутствием молекулы воды с не полностью заселенной позицией между двумя эквивалентными атомами  $K^+$  (Рисунок 21). Ионный радиус рубидия выше ионного радиуса калия, и это отражается в образовании дополнительной связи с четвертой уранильной дипирамидой с длиной связи  $Rb-O$ , равной  $3.603(6)$  Å. Данная связь относится к группе слабых взаимодействий.

Стоит заметить, что материал по структуре **2** уже выходил в печать под авторством Анисимовой [4] и Сережкиной [68]. Однако, содержание молекул воды, указанное авторами в своих материалах, различается. По данным Анисимовой [4], молекула воды в рассматриваемой структуре занимает одну позицию полностью, в то время как по данным Сережкиной [68], свободная вода в структуре отсутствует.

В структуре **4** два симметрично независимых атома  $\text{Cs}^+$ .  $\text{Cs1}$  координируется 11 атомами кислорода с длиной связи 3.410 Å, в то время как  $\text{Cs2}$  окружен 9 атомами кислорода с длиной связи 3.220 Å. Вторая координационная сфера обоих атомов  $\text{Cs}^+$  состоит из четырех атомов урана, что отличает ее от структур **1-3**, вторая координационная сфера представлена только тремя атомами урана (Рисунок 21). Это объясняется высоким значением ионного радиуса цезия в комплексе с увеличением его координационного числа.

Структура **1** образована за счет взаимодействия  $\text{Na}^+$  и гексагональных дипирамид уранила. Каждый неправильный октаэдр с атомом  $\text{Na}^+$  в центре связан через ребра с тремя уранильными дипирамидами. Результирующий трехмерный каркас обладает каналами, ориентированными вдоль каждого из трех кристаллографических осей. Структурный мотив каркасов, наблюдаемый в структурах соединений **2** и **3** отличается. В противоположность соединениям **1-3**, структура **4** основана на слоях из полиэдров цезия и урана. Слои параллельны плоскости (010). Ацетатные группы располагаются в межслоевом пространстве, что обуславливает возникновение слабых водородных связей между слоями.

Основные структурные различия, приводящие к морфотропным переходам в группе соединений  $M[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $n = 0-1.0$ ) связаны с ионными радиусами щелочных катионов. Первое преобразование связано с замещением атомов Na атомом K, в результате чего симметрия понижается с кубической  $P2_13$  до тетрагональной  $I4_1/a$ . Это связано со значительной разницей между ионными радиусами атомов Na и K ( $\sim 0.44$  Å). Замещение атомов K атомами Rb не приводит к существенным изменениям структуры, так как различие между ионными радиусами не столь значительно, как в предыдущем случае ( $\sim 0.06$  Å). Замещение атомов Rb на атомы Cs так же приводит к структурным изменениям в виду более существенного различия между ионными радиусами ( $\sim 0.17$  Å), в результате чего симметрия понижается до триклинной.

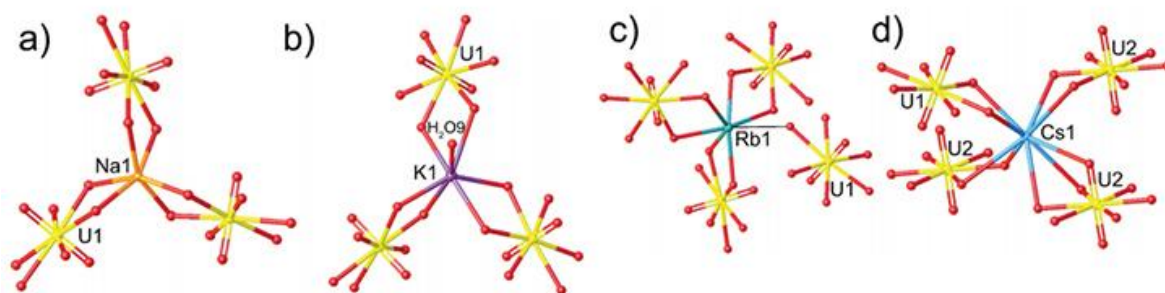


Рисунок 21: Координация щелочных катионов в структурах 1(a), 2(b), 3(c), 4(d) [33].

Таблица 3: Кристаллографические параметры соединений группы  $M[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; n = 0-1.0$ ):

Соединение	1	2	3	4
$a$ (Å)	10.721(6)	14.222(5)	14.252(6)	8.353(4)
$b$ (Å)	10.721(6)	14.222(5)	14.252(6)	11.008(5)
$c$ (Å)	10.721(6)	25.715(8)	25.744(11)	15.354(7)
$\alpha$ (°)	90	90	90	108.409(11)
$\beta$ (°)	90	90	90	100.140(9)
$\gamma$ (°)	90	90	90	96.370(9)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1232.4(19)	5201(4)	5230(3)	1297.5(10)
Пространственная группа	$P2_13$	$I4_1/a$	$I4_1/a$	$P\bar{1}$
Всего рефлексов	1002	6441	32884	9935
Уникальных рефлексов	811	2366	2366	5897
$R_1$	0.0401	0.0369	0.0371	0.0359

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения топологического анализа кристаллических структур карбонатов уранила с неорганическими катионами были получены навыки работы с кристаллографическими базами данных: ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), Mindat и RUFF (база данных по минералам). Для всех известных уранил-карбонатных соединений, соответствующих теме работы, были подобраны файлы, содержащие информацию о кристаллических структурах (CIF-файлы), которые были использованы для дальнейшего изучения топологий и структурных особенностей с помощью программы визуализации кристаллических структур VESTA. По результатам изучения топологий была составлена классификация на основании размерности уран-содержащего структурообразующего комплекса и принципов конденсации полиэдров. В результате кристаллохимического анализа была составлена сводная таблица кристаллографических данных для всех природных и синтетических неорганических карбонатов уранила. Было выявлено, что природные и синтетические уранил-карбонаты основаны на структурах островного или слоистого типа. 2 представителя данного класса имеют островную структуру с топологией типа  $UL_2$ , 33 представителя - с топологией типа  $UL_3$ , 1 – с топологией типа  $U_3L_6$  [42]. 7 соединений обладают слоистой структурой, из которых 2 с TrSqPt-топологией слоев, 2 с TrSqPtHx-топологией, 2 с TrHx-топологией и 1 со слоями смешанной топологии. К структурам с уранил-карбонатным нанокластером относится одно соединение. Стоит отметить, что в сводную таблицу внесено одно соединение, содержащее органические молекулы  $(C_4N_2H_{12})_6$  и  $(C_4H_4O_5)_6$ , по причине крайне интересной структурной архитектуры. Оно было отнесено к группе соединений с островной структурой, чью топологию можно описать как  $U_{11}L_2$ .

В рамках работы была проведена серия экспериментов, имитирующих процессы вторичного уранил-карбонатного минералообразования, с использованием химических реактивов, содержащих следующие ионы:  $(UO_2)^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Sr^+$ ,  $(CO_3)^{2-}$ ,  $(NO_3)^-$ . В результате был определен интервал значений pH (3.5-5.0), при котором образуются наиболее подходящие для дальнейших рентгеновских и спектроскопических исследований монокристаллы соединений уранила.

В результате экспериментов было синтезировано четыре новых соединения -  $Cs[(UO_2)(CH_3COO)_3](H_2O)_{0.5}$ ,  $Rb[(UO_2)(CH_3COO)_3]$ ,  $K[(UO_2)(CH_3COO)_3](H_2O)_{0.25}$  и  $Li_{0.3}Ca_{0.3}Sr[(UO_2)(CO_3)_3](OH)$ . Монокристаллы новых соединений были изучены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.



Показано, что основные структурные различия, приводящие к морфотропным переходам в группе соединений  $M[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $n = 0-1.0$ ) связаны с ионными радиусами щелочных катионов. Первое преобразование связано с замещением атомов Na атомом K, в результате чего симметрия понижается с кубической  $P2_13$  до тетрагональной  $I4_1/a$  (разница в ионных радиусах Na и K  $\sim 0.44 \text{ \AA}$ ). Замещение атомов K атомами Rb не приводит к существенным изменениям структуры, так как различие между ионными радиусами не столь значительно, как в предыдущем случае ( $\sim 0.06 \text{ \AA}$ ). Замещение атомов Rb на атомы Cs так же приводит к структурным изменениям в виду более существенного различия между ионными радиусами ( $\sim 0.17 \text{ \AA}$ ), в результате чего симметрия понижается до триклинной.

Результаты, полученные в рамках выполнения курсовой работы послужили основой для публикации статьи в старейшем и одном из наиболее известных журналов в области кристаллографии *Zeitschrift für Kristallographie* [33], а также ложатся в основу полнопрофильного кристаллохимического исследования уранил-карбонатных минералов и их синтетических аналогов, которое проводится в рамках реализации гранта Российского Научного Фонда (№ 18-17-00018) и будет продолжено в процессе дальнейшего обучения в магистратуре Института наук о Земле СПбГУ.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allen P.G., Bucher J.J., Clark D.L., Edelstein N.M., Ekberg S.A., Gohdes J.W., Hudson E.A., Kaltsoyannis N., Lukens W.W., Neu M.P., Palmer P.D., Reich T., Shuh D.K., Tait C.D., Zwick B.D. Multinuclear NMR, Raman, EXAFS, and X ray diffraction studies of uranyl carbonate complexes in near-neutral aqueous solution. Xray structure of  $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_6((\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6) \cdot 6.5(\text{H}_2\text{O})$  // *Inorganic Chemistry*. 1995. 34. P.4797-4807.
2. Amayri S., Arnold T., Foerstendorf H., Geipel G., Bernhard G. Spectroscopic characterization of synthetic becquerelite,  $\text{Ca}[\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , and swartzite,  $\text{CaMg}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . // *The Canadian Mineralogist*. 2004. 42. P.953-962.
3. Anderson A., Chieh C., Irish D.E., Tong J.P.K. An X-Ray crystallographic, Raman, and infrared spectral study of crystalline potassium uranyl carbonate,  $\text{K}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$  // *Canadian Journal of Chemistry*. 1980. 58. P.1651-1658.
4. Anisimova N., Hoppe R., Serafin M. The crystal structure of an “Old” potassium uranyl acetate,  $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997. 623. P.35.
5. Axelrod J.M., Grimaldi F.S., Milton C., Murata K.J. The uranium minerals from the Hillside mine, Yavapai County, Arizona. // *American Mineralogist*. 1951. 36. P.1-22.
6. Burakov B.E., Anderson E.B., Strykanova E.E. (1997) Secondary Uranium Minerals on the Surface of Chernobyl “Lava” // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX*. 465. P.1309-1311.
7. Burns P.C. and Finch R.J. Wyartite: crystallographic evidence for the first pentavalent-uranium mineral. // *American Mineralogist*. 1999. 84. P.1456-1460.
8. Charushnikova I.A., Fedoseev A. M., Perminov V. P. Synthesis and Crystal Structure of Cesium Actinide(VI) Tricarbonate Complexes  $\text{Cs}_4\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{An}(\text{VI}) = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ . // *Radiochemistry*. 2016. 58. 6. P.578–585.
9. Coda A., Della Giusta, A., Tazzoli V. The structure of synthetic andersonite,  $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x \sim 5.6$ ). // *Acta Crystallographica*. 1981. B37. P.1496-1500.
10. Coleman R.G., Ross D.R., Meyrowitz R. Zellerite and metazellerite, new uranyl carbonates. // *American Mineralogist*. 1966. 51. P.1567–1578.
11. Deliens M., Piret P. Bijvoetite et lepersonnite, carbonates hydrates d'uranyle et de terres rares de Shinkolobwe, Zaire. // *Canadian Mineralogist*. 1982. 22. P.231-238

12. Deliens M., Piret P. L'urancalcarite,  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , nouveau minéral de Shinkolobwe, Shaba, Zaïre. // *Bulletin de Minéralogie*. 1984. 107. P.21-24.
13. Deliens M., Piret P. La kamototite-(Y), un nouveau carbonate d'uranyle et de terres rares de Kamoto, Shaba, Zaïre. // *Bulletin de Minéralogie*. 1986. 109. P.643-647.
14. Deliens M., Piret P. L'astrocyanite-(Ce),  $\text{Cu}_2(\text{TR})_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ , nouvelle espèce minérale de Kamoto, Shaba, Zaïre. // *European Journal of Mineralogy*. 1990. 2. P.407-411.
15. Deliens M., Piret P. La fontanite, carbonate hydraté d'uranyle et de calcium, nouvelle espèce minérale de Rabejac, Hérault, France. // *European Journal of Mineralogy*. 1992. 4. P.1271-1274.
16. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* 2009. 42. P.339.
17. Effenberger H., Mereiter K. Structure of a cubic sodium strontium magnesium tricarbonatodioxouranate(VI) hydrate. // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. 1988. 44. P.1172–1175.
18. Finch R.J., Cooper M., Hawthorne F.C., Ewing R.C. Refinement of the crystal structure of rutherfordine. // *Canadian Mineralogist*. 1999. 37. P.929-938.
19. Garg C.L., Narasimham K.V. Ground state vibrational levels of zinc uranyl acetate. *Spectrochim. Acta, Part A*. 1970. 26. P.627.
20. Ginderow D. and Cesbron F. Structure de la roubaultite  $\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . // *Acta Crystallographica*. 1985. 41. P.654-657.
21. Goff G.S., Brodnax L.F., Cisneros M.R., Peper S.M., Field S.E., Scott B.L., Runde W.H. First identification and thermodynamic characterization of the ternary U(VI) species,  $\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2(4-)$ , in  $\text{UO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$  solutions. // *Inorganic Chemistry*. 2008. 47. P.1984 1990.
22. Gurzhiy V.V., Krzhizhanovskaya M.G., Izatulina A.R., Sigmon G.E., Krivovichev S.V., Burns P.C. Structure Refinement and Thermal Stability Studies of the Uranyl Carbonate Mineral Andersonite,  $\text{Na}_2\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3] \cdot (5+x)\text{H}_2\text{O}$ . // *Minerals*. 2018. 8. P.586.
23. Gurzhiy V.V., Kuporev I.V., Kovrugin V.M., Murashko M.N., Kasatkin A.V., Plášil, J. Crystal Chemistry and Structural Complexity of Natural and Synthetic Uranyl Selenites. // *Crystals*. 2019. 9. P.639.

24. Han J.-C., Rong S.-B., Chen Q.-M., Wu X.-R. The determination of the crystal structure of tetrapotassium uranyl tricarboxate by powder X-ray diffraction method// Chinese Journal of Chemistry. 1990. 4. P.313-318.
25. Hawthorne F.C., Finch R.J., Ewing R.C. The crystal structure of dehydrated wyartite,  $\text{Ca}(\text{CO}_3)[\text{U}^{5+}(\text{U}^{6+}\text{O}_2)_2\text{O}_4(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_3$ . // The Canadian Mineralogist. 2006. 44. P.1379-1385.
26. Ito K., Bernstein H.J. The vibrational spectra of the formate, acetate, and oxalate ions. Can. J. Chem. 1956. 34. P.170.
27. Jaffe H.W., Sherwood A.M., Peterson M.J. New data on schroekingite. // American Mineralogist. 1948. 33. P.152-157.
28. Kampf A., Plášil J., Kasatkin A.V., Marty J., Čejka J. Markeyite, a new calcium uranyl carbonate mineral from the Markey mine, San Juan County, Utah, USA. // Mineral. Mag. 2018. 82. P.1089-1100.
29. Kampf A., Plášil J., Olds T., Nash B., Marty J., Belkin H.E. Meyrowitzite,  $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral with a novel uranyl-carbonate sheet. // American Mineralogist. 2019. 104. P.603-610.
30. Kampf A.R., Plášil J., Nash B.P. Marty J. Metauroxite, IMA 2019-030. CNMNC Newsletter No. 50. // Mineralogical Magazine. 2019. 83.
31. Kampf A.R., Olds T.A., Plášil J., Marty J., Burns P.C. Natromarkeyite, IMA 2018-152. CNMNC Newsletter No. 48. // European Journal of Mineralogy. 2019. 31. P.399–402.
32. Kampf A.R., Olds T.A., Plášil J., Burns P.C. Marty J. Pseudomarkeyite, IMA 2018-114. CNMNC Newsletter No. 47. // Mineralogical Magazine. 2019. 83. P.144.
33. Korniyakov I.V., Kalashnikova S.A., Gurzhiy V.V., Britvin S.N., Belova E.V., Krivovichev S.V. Synthesis, characterization and morphotropic transitions in a family of  $\text{M}[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $n=0-1.0$ ) compounds. // Z. Kristallogr. 2020. 235(3). P.95-103.
34. Krivovichev S.V., Burns P.C. Synthesis and crystal structure of  $\text{Cs}_4(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$  // Radiokhimiya. 2004. 46. P.12-15.
35. Kubatko K.-A., Burns P. The crystal structure of a novel uranyl tricarboxate,  $\text{K}_2\text{Ca}_3[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]_2(\text{H}_2\text{O})_6$ . // The Canadian Mineralogist. 2004a. 42. P.997-1003.
36. Kubatko K.A., Burns P.C. The Rb analogue of grimselite,  $\text{Rb}_6\text{Na}_2[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]_2(\text{H}_2\text{O})$ // Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications. 2004. 60. P.25-26.

37. Kubatko K.-A., Helean K., Navrotsky A., Burns P.C. Thermodynamics of uranyl minerals: Enthalpies of formation of rutherfordine,  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ , andersonite,  $\text{Na}_2\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_5$ , and grimselite,  $\text{K}_3\text{NaUO}_2(\text{CO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$ . // *American Mineralogist*. 2005. 90. P.1284-1290.
38. Kubatko K.-A., Burns P.C. Expanding the crystal chemistry of actinyl peroxides: Open sheets of uranyl polyhedra in  $\text{Na}_5[(\text{UO}_2)_3(\text{O}_2)_4(\text{OH})_3](\text{H}_2\text{O})_{13}$ . // *Inorganic Chemistry*. 2006a. 45. P.6096–6098.
39. Li Y., Burns P.C., Gault R.A. A new rare-earth element uranyl carbonate sheet in the structure of bijvoetite-(Y). *Canadian Mineralogist*. 2000. 38. C.153-162.
40. Li Y. and Burns P. The crystal structure of synthetic grimselite,  $\text{K}_3\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3](\text{H}_2\text{O})$ . // *Canadian Mineralogist*. 2001. 39. P.1147-1151.
41. Li Y., Krivovichev S.V., and Burns P.C. The crystal structure of  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$  and its relationship to schröckingerite. // *Mineralogical Magazine*. 2001. 65. P.297-304.
42. Lussier A., Lopez R., Burns P. A revised and expanded structure hierarchy of natural and synthetic hexavalent uranium compounds. // *The Canadian Mineralogist*. 2016. 54. P.177-283.
43. Mayer H. and Mereiter K. Synthetic bayleyite,  $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ : thermochemistry, crystallography and crystal structure. // *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. 1986. 35. P.133-146.
44. Mazzi F., Rinaldi F. La struttura cristallina del  $\text{K}_3\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$ . // *Periodico di Mineralogia*. 1961. 30. P.19-42.
45. Mélon M.J. La sharpite, nouveau carbonate d'uranyle du Congo belge. // *Bulletin des Séances de l'Institut Royal Colonial Belge*. 1938. 9. P.333-336.
46. Mereiter K. Structure of strontium tricarbonatodioxouranate(VI) octahydrate // *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*. 1986. 42. P.1678-1681.
47. Mereiter K. Structure Of Thallium Tricarbonatodioxouranat (VI). // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. 1986d. 42. P.1682–1684.
48. Mereiter K. Synthetic swartzite,  $\text{CaMg}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , and its strontium analogue,  $\text{SrMg}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ : Crystallography and crystal structures. // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. 1986. P.481-492.
49. Mereiter, K. Structure of cesium tricarbonatodioxouranate(VI) hexahydrate. // *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*. 1988. 44. P.1175-1178.

50. Olds T., Plášil J., Kampf A., Simonetti A., Sadargaski L., Chen Y.-S., Burns P.  
Ewingite: Earth's most complex mineral. // *Geology*. 2017. 45. P.1007-1010.
51. Olds T., Sadargaski L., Plášil J., Kampf A., Burns P., Steele I., Marty J., Carlson S.,  
Mills O. Leószilárdite, the first Na,Mg-containing uranyl carbonate  
from the Markey Mine, San Juan County, Utah, USA. // *Mineralogical Magazine*  
2017. 81(5). P. 1039–1050.
52. Olds T., Plášil J., Kampf A., Dal Bo F., Burns P. Paddlewheelite, a New Uranyl  
Carbonate from the Jáchymov District, Bohemia, Czech Republic. // *Minerals*. 2018.  
8. P.511.
53. Ondruš P., Veselovský F., Rybka R. Znucalite,  $\text{Zn}_{12}(\text{UO}_2)\text{Ca}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{22} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a  
new mineral from Příbram, Czechoslovakia. // *Neues Jahrbuch für Mineralogie*,  
*Monatshefte*. 1990. P.393-400.
54. Ondruš P., Veselovský F., Hloušek J., Skála R., Vavřín I., Frýda J., Čejka J.,  
Gabašová A. Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. // *J.*  
*Czech Geol. Soc.* 1997. 42. P.3-76.
55. Ondruš P., Skála R., Veselovský F., Sejkora J., Vitti C. Čejkaite, the triclinic  
polymorph of  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$  - a new mineral from Jachymov, Czech Republic. //  
*American Minereralogist*. 2003. 88. P.686-693.
56. Pagoaga M.K., Appleman D.E., Stewart J.M. Crystal structures and crystal chemistry  
of the uranyl oxide hydrates becquerelite, billietite, and protasite. // *American*  
*Mineralogist*. 1987. 72. P.1230-1238.
57. Piret P. New crystal data for Ca, Cu,  $\text{UO}_2$  hydrated carbonate: voglite. // *Journal of*  
*Applied Crystallography*. 1979. 12. P.616.
58. Plášil J., Čejka J., Sejkora J., Skácha P., Goliás V. et al. Widenmannite, a rare uranyl  
lead carbonate: occurrence, formation and characterization. // *Mineral. Mag.* 2010.  
74. P.97-110.
59. Plášil J., Fejfarová K., Skála R., Škoda R., Meisser N., Hloušek J., Císařová I.,  
Dušek M., Veselovský F., Čejka J., Sejkora J., Ondruš P. The crystal chemistry of the  
uranyl carbonate mineral grimselite,  $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3](\text{H}_2\text{O})$ , from Jáchymov,  
Czech Republic. // *Mineral. Mag.* 2012. 76. P.443-453.
60. Plášil J., Fejfarová K., Dušek M., Škoda R., Rohlíček J. Actinides in Geology,  
Energy, and the Environment. Revision of the symmetry and the crystal structure of  
čejkaite,  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$ . // *American Mineralogist*. 2013. 98. P.549-553.
61. Plášil J., Čejka J. A note on the molecular water content in uranyl carbonate mineral  
andersonite. // *Journal of Geosciences*. 2015. 60. P.181-187.

62. Plášil J., Hloušek J., Kasatkin A.V., Belakovskiy D.I., Čejka J., Chernyshov D. Ježekite,  $\text{Na}_8[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , a new uranyl mineral from Jáchymov, Czech Republic. // *Journal of Geosciences*. 2015. 60. P.259–267.
63. Plášil J., Mereiter K., Kampf A. R., Hloušek J., Škoda R., Čejka J., Němec I., Ederová J. Braunerite IMA 2015-123. CNMNC Newsletter No. 31. // *Mineralogical Magazine*. 2016. 80. P.692.
64. Plášil J., Škoda R. Crystal structure of the (REE)–uranyl carbonate mineral shabaite-(Nd). *Journal of Geosciences*. 2017. 62. P.97–105.
65. Plášil J., Čejka J., Sejkora J., Hloušek J., Škoda R., Novák M., Dušek M., Císařová I., Němec I., Ederová J. Línkite,  $\text{K}_2\text{Ca}_3[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , a new uranyl carbonate mineral from Jáchymov, Czech Republic. // *Journal of Geosciences*. 2017. 62. P.201–213.
66. Plášil J. Uranyl-oxide hydroxy-hydrate minerals: their structural complexity and evolution trends. // *European Journal of Mineralogy*. 2018. 30. P.237–251.
67. Serezhkin V.N., Soldatkina M.A., Boiko N.V. Refinement of the crystal-structure of  $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ . // *Journal of Structural Chemistry*. 1983. 24. P.770–774.
68. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Klepov V.V., Serezhkin V.N. Crystal structure of  $\text{R}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  ( $\text{R} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+ \text{ or } \text{Cs}^+$ ). *Crystallogr. Rep.* 2010. 55. P.773.
69. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect C*. 2015. 71. P.3.
70. Skála R., Ondruš P., Veselovský F., Císařová I., Hloušek J. Agricolaite, a new mineral of uranium from Jáchymov, Czech Republic. // *Mineralogy and Petrology*. 2011. 103. P.169-175.
71. Teterin, Y.A., Baev, A.S., Bogatov, S.A. X-ray photoelectron study of samples containing reactor fuel from “lava” and products growing on it which formed at Chernobyl NPP due to the accident. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1994. 68. P.685–694.
72. Thompson M.E., Weeks A.D., Sherwood A.M. Rabbittite, a new uranyl carbonate mineral from Utah. // *American Mineralogist*. 1955. 40. P.201-206.
73. Tyumentseva O.S., Korniyakov I.V., Britvin S.N., Zolotarev A.A., Gurzhiy V.V. Crystallographic Insights into Uranyl Sulfate Minerals Formation: Synthesis and Crystal Structures of Three Novel Cesium Uranyl Sulfates. // *Crystals*. 2019. 9. P.60.
74. Unruh D.K., Gojdas K., Flores E., Libo A., Forbes T.Z. Synthesis and structural characterization of hydrolysis products within the uranyl iminodiacetate and malate systems. // *Inorganic Chemistry*. 2013. 52(17). P.10191-10198.

75. Van Egmond A.B. Investigations on cesium uranates. V. crystal-structures of  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Cs}_4\text{U}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Cs}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$  and  $\text{Cs}_2\text{U}_{15}\text{O}_{46}$ . *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*. 1976. 38. P.1649–1651.
76. Vochten R., Van Haverbeke L., Van Springel K. Synthesis of liebigite and andersonite, and study of their thermal behavior and luminescence. // *The Canadian Mineralogist*. 1993. 31. P.167-171.
77. Vochten R., van Haverbeke L., van Springel K., Blaton N., Peeters O.M. The structure and physicochemical characteristics of a synthetic phase compositionally intermediate between liebigite and andersonite. // *Canadian Mineralogist*. 1994. 32. P.553-561.
78. Vochten R., Deliens M. Blatonite,  $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , A new uranyl carbonate monohydrate from San Juan County, Utah. // *Canadian Mineralogist*. 1998. 36. P.1077-1081.
79. Vochten R., Deliens M. Medenbach O. Oswaldpeetersite,  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a new basic uranyl carbonate mineral from the Jomac uranium mine, San Juan County, Utah, U.S.A.. // *The Canadian Mineralogist*. 2001. 39. P.1685-1689.
80. Walenta K. Widenmannit und Joliotit, zwei neue Uranylkarbonatminerale aus dem Schwarzwald. // *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. 1976. 56. P.167-185.
81. Weller M.T, Light M.E., Gelbrich T. Structure of uranium (VI) oxide dihydrate  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; synthetic meta-schoepite  $(\text{UO}_2)_4\text{O}(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . // *Acta Crystallographica*. 2000. B56. P.577-583.
82. Zehnder R., Peper S., Brian L., Runde S., Runde W. Tetrapotassium dicarbonatodioxoperoxouranium(VI) 2.5-hydrate,  $\text{K}_4[\text{U}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{O}_2)] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ . // *Acta Crystallographica*. 2005. P.61. i3-i5.